

Rf化アゾベンゼンを含む新規モノマーの合成と重合

相澤, 麻美子 / AIZAWA, Mamiko

(発行年 / Year)

2013-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2013-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

平成 24 年度 修士論文

Rf 化アゾベンゼンを含む
新規モノマーの合成と重合

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF
NOVEL VINYL MONOMERS
WITH PERFLUOROALKYL-AZOBENZENE GROUPS

指導教員 杉山賢次教授

法政大学大学院 工学研究科

物質化学専攻 杉山研究室

11R2101

相澤 麻美子

目次

第1章 緒言	1
1.1. リビングラジカル重合	1
1.2. 含フッ素ポリマーの表面特性	5
1.3. ブロック共重合	8
1.4. Rf基を含むポリマーの分子設計	9
1.5. NMPによる含フッ素ブロック共重合体の合成	10
1.6. Rf化アゾベンゼンの性質	12
1.7. 本研究の目的	15
第2章 実験	16
2.1. 試薬および溶媒の精製	16
2.2. 測定	17
2.3. Rf化アゾベンゼンを持つ新規モノマーの合成	19
2.3.1. 4-(perfluorooctyl)aniline の合成	20
2.3.2. 4-((4-(perfluorooctyl)phenyl)diazenyl)phenol の合成	24
2.3.3. 4-((tert-butyl)dimethylsilyloxy)benzaldehyde の合成	29
2.3.4. tert-butyl)dimethyl(4-vinylphenoxy)silane の合成	31
2.3.5. 4-vinylphenol の合成	33
2.3.6. 1-(4-bromobutoxy)-4-vinylbenzene の合成	35
2.3.7. 1-(4-(perfluorooctyl)phenyl)-2-(4-(4-vinylphenoxy)butoxy)phenyl diazene (FAzS) の合成 ..	37
2.3.8. 1-(4-(perfluorooctyl)phenyl)-2-(4-(4-vinylbenzyloxy)phenyl) diazene (FAzMeS) の合成 ..	41
2.3.9. 4-((4-(perfluorooctyl)phenyl)diazenyl)phenyl methacrylate (FAzMA) の合成 ..	46
第3章 結果と考察	51
3.1. はじめに	51
3.2. FAzS の単独重合	53
3.3. PFazS フィルムの表面特性	58
3.4. ブロック共重合	59
3.5. まとめ	67
第4章 総括	68
参考文献	69

第1章 緒言

1.1. リビングラジカル重合

一般に高分子化合物の合成に用いられる重合反応は逐次重合、連鎖重合に分けられる。連鎖重合は反応点が重合体の末端に存在し、端から1つ1つモノマーが反応する場合をいい、その中でも特にラジカル重合は活性の高い中性のラジカル種を生長種とし、多様なビニル化合物の重合を可能とする最も一般的な重合法であり、工業的にも広く用いられている。ラジカル種は、基本的に水やイオン性物質とは反応せず、ビニル化合物の二重結合へ速やかに付加反応を起こすため、厳密に極性物質などの不純物を除去する必要がなく、水中でも重合を行なうことが可能である。ラジカル重合は、アゾ化合物や過酸化物などのラジカル発生剤を重合開始剤として重合が開始される。ラジカル発生剤は、熱や光などにより徐々に分解してラジカルを与えるが、いったん生じたラジカルは反応性が高いため、速やかにモノマーに付加して、ラジカル重合の開始種を与える(開始反応)。そして、生成したラジカル種は速やかな付加反応を連続的に起こして、一気に高分子量のポリマーを与える(生長反応)。ラジカル種は中性であるため、生長種同士で反応すること(カップリング反応)による再結合反応や、ラジカル種が他の生長ラジカル種の β 水素を引き抜くことによる不均化反応などにより反応が停止する(停止反応)。あるいは、ラジカル種が溶媒やモノマーなどの他の分子から水素原子などを引き抜き、自らの生長反応は停止するが、新たなラジカル種を生成して別のポリマー鎖を与える(連鎖移動反応)。ここで以下に示す Fig.1-1 中の I は開始剤、M はモノマー、P は生成ポリマー、A は連鎖移動剤である。R \cdot は一次ラジカル

すなわち開始剤の分解によって生じた低分子ラジカルを、 $P\cdot$ は生長ラジカルを表す。

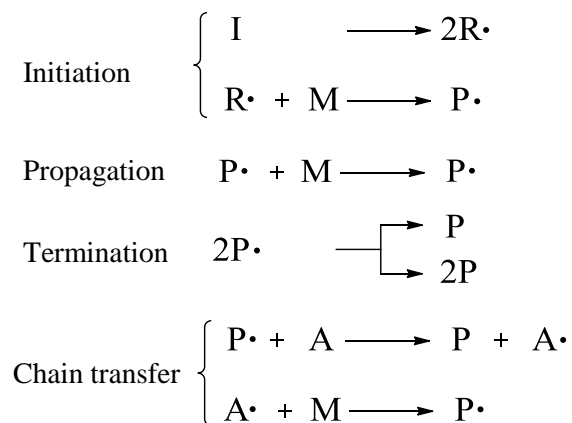


Fig.1-1. Elementary reaction of radical polymerization.

上記のようにラジカル重合は、活性の高いラジカル種によるさまざまな副反応や生長末端どうしの停止反応が起こるため、リビングラジカル重合は困難であると考えられてきた。しかし、1990年代半ば以降、リビングラジカル重合の研究は急速に発展し、さまざまなビニルモノマーの重合における分子量制御を可能にするとともに、ブロックポリマー、グラフトポリマー、星型ポリマーなど形態が制御された高分子の精密合成へと展開され、現在では非常に広い研究分野において高分子の精密合成のための一つのツールとして用いられるようになってきた。

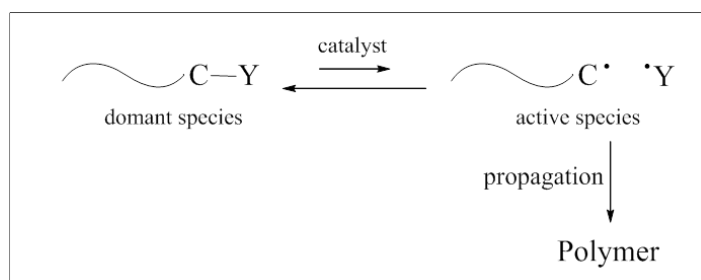


Fig.1-2. Mechanism of living radical polymerization.

これらの代表例として、原子移動ラジカル重合(ATRP)、可逆的付加開裂連鎖移動重合(RAFT)、ニトロキシドを介した重合(NMP)の3種類が挙げられる。いずれも活性の高いラジカル種が一時的にドーマント種と呼ばれる共有結合種へと変換され、少量のラジカル種が共有結合種から可逆的に生じていることが共通する特徴である。これによって、すべてのポリマー末端が同じような確率で成長することができることや、ラジカル濃度が低く抑えられ停止反応や連鎖移動反応が抑制されることなどにより、重合がリビング的に進行する。

ここで、本研究で採用した NMP について述べる。NMP の研究は、1993 年に Georges¹⁻² らによって着手され、ラジカルが関与する制御重合反応の中で最も古くから知られている。Georges はスチレンの重合においてニトロキシドである 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy(TEMPO)とフリーラジカル開始剤である過酸化ベンゾイル(BPO)を用いて反応制御に成功した。反応中、ニトロキシドはすべてのポリマー鎖の長さが均等になるように可逆停止反応によって生長ポリマー鎖を効率的にエンドキャッピングしている。

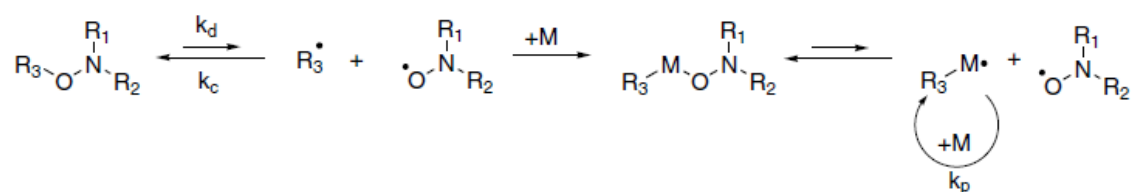


Fig.1-3. Mechanism of nitroxide mediated polymerization utilizing an alkoxyamine as initiator and end-capping group³.

TEMPO タイプのニトロキシドには主としてスチレン系のモノマーの重合に有効である。最近では、2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-azahexane nitroxide (TIPNO) (Fig.1-4, 1)やSG1 と呼ばれる *N*-tert-butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide (DEPN) (Fig.1-4, 2)のような新しいタイプのニトロキシドが開発され、

アクリル酸系、アクリルアミド系、1,3-ジエン系、アクリロニトリル系のモノマーの重合制御が可能となってきた。

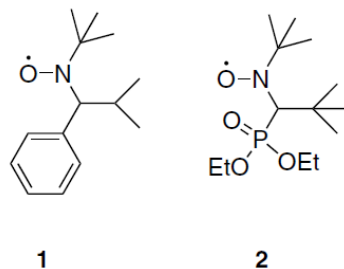


Fig.1-4. Example of alkoxyamines used for NMP^{4,5}.

1.2. 含フッ素ポリマーの表面特性

含フッ素ポリマーは高い熱安定性、耐薬品性、優れたはっ水・はっ油性を示すことから大きな注目を集めている。含フッ素ポリマーの開発は、1938年 Plunkett のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の発見から始まり、今日の工業発展に大きな役割を果たしてきた。化学、電気・通信、機械、建設、食品、医薬の各分野はもちろん、近年は環境・安全性、高機能性のニーズに応じて、その用途は拡大し、ますます私たちの生活に欠かせない大切な素材となっている。含フッ素ポリマーの材料特性を理解するためには、フッ素原子や炭素-フッ素(C-F)結合の性質を把握しておく必要がある。第一にフッ素は水素に次いで原始半径が小さな原子であり、原子半径が小さい割に質量が大きいことが重要である。第二にフッ素の電気陰性度が高いことがあげられる。これらのフッ素原子の性質によって、C-F 結合は結合エネルギーが高く、安定であり、また外界誘起されにくい低い分極率(動的分極率)を示すのである。結合エネルギーが高いことは含フッ素ポリマーの優れた耐熱性、耐薬品性、耐候性に寄与する。また、動的分極率が低いために屈折率、誘電率が低下する。さらに分極率が低いことは分子間力が弱いことを意味し、含フッ素ポリマーは低表面張力、はっ水・はっ油性、非粘着性を示すようになる。このようなフッ素原子、C-F 結合の性質が含フッ素ポリマーの材料としての性質を特徴付けているのである。しかしながら、一般的に含フッ素ポリマーは、化学的な安定性と引き替えに、低溶解性であり、加工成形性に劣り、取り扱いが困難である。また、含フッ素ポリマーの低表面張力がゆえに他のポリマーと相溶化せずマクロな相分離が起きるといった問題点がある。ここで含フッ素ポリマーの表面特性に着目すると必ずしもポリマー中のフッ素含有率は高くなくとも良いことがわかっている。実際、はっ水・はっ油性といったフッ素系ポリマーの表面特性を効率よく発揮するためには、表面に剛直なパーフルオロ

アルキル基(Rf 基)を配向させ、CF₂ よりも臨界面張力の低い末端 CF₃ 基を最表面に配列させることが望ましい(Fig.1-5.)。

$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3}{\text{CH}} \right)_n$	$\gamma_c = 11 \text{ dyn/cm}$
$\left(\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right)_n$	$\gamma_c = 19 \text{ dyn/cm}$
$\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n$	$\gamma_c = 31 \text{ dyn/cm}$
油	$\gamma_c = 25 - 35 \text{ dyn/cm}$
水	$\gamma_c = 72 \text{ dyn/cm}$

Fig.1-5. Critical surface tension of fluoropolymers.

過去に Rf 基の表面濃縮と配列制御を試みた報告を以下にまとめる。まず、リビングアニオン重合と定量的な高分子反応を用いたポリ(パーフルオロアルキルスチレン)とポリスチレンから構成されるブロック共重合体が精密合成されている。これらのポリマーサンプルを用いた X 線光電子分光法(XPS)によって、フィルム最表面(2-10 nm)におけるナノスケールの微細な構造解析の結果、フッ素含有率に対するフィルム最表面で観測されたフッ素原子の割合からわずか数%の Rf 基でさえも最表面をほぼ覆うほど濃縮しており、ランダム共重合体よりも高効率であることがわかった。フッ素含有率が 5 wt%以下であると Rf 基は平面に水平に並び、15-20 wt%であると Rf 基は平面に垂直に配向、30 wt%以上となると Rf 基の表面濃縮が飽和し、最表面に配向した Rf 基の下に次の Rf 相が形成されていることが示された⁶⁻⁷。

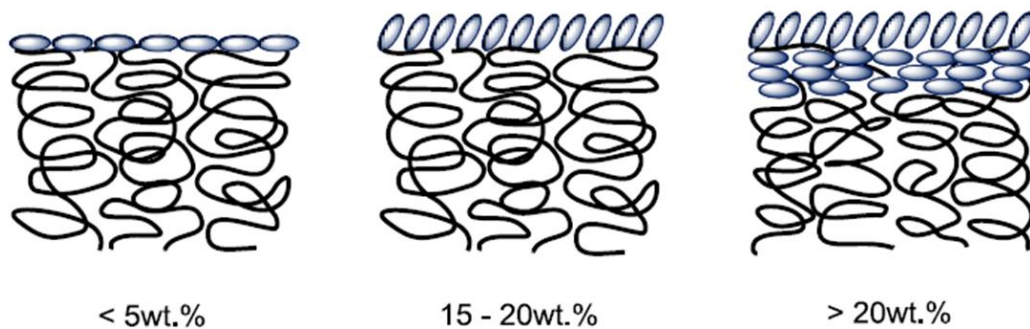


Fig.1-6. Surface structure of film.

一連の研究を通じて、ブロック共重合体が優れた表面特性を発揮することが明らかになってきている。ランダム共重合体は、合成は容易であるため広く用いられてきた。一方、ブロック共重合体は合成の難易度は上がるが、少ないフッ素含有率でもフィルム最表面でのフッ素原子の割合はランダム共重合体に比べて、著しく高い値を示しており、さらなる表面化学の進展に寄与することが大いに期待される。

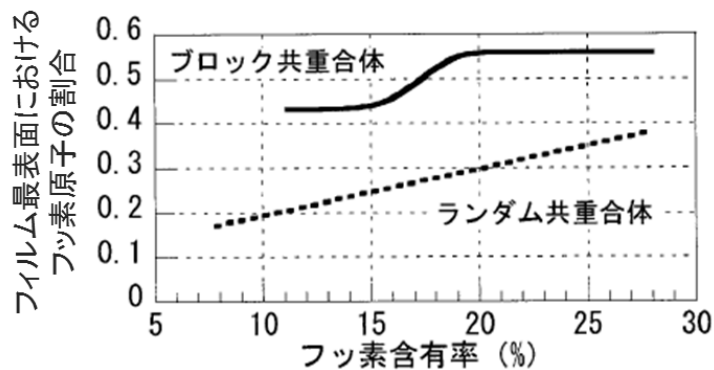


Fig.1-7. surface property of block and random copolymer.

1.3. ブロック共重合

ここでブロック共重合体に関して知っておくべき一般的性質を述べる。ブロック共重合体は通常、異なる性質をもつ非相溶なポリマー鎖を、2種以上化学的に連結させた分子構造をもつ(Fig.1-8.)。例えば、2種類のブロックからなるジブロック共重合体のAブロックとBブロックは、互いに混じりあわないため相分離を起こし、それぞれ凝集しようとする。しかし、互いに連結されているため凝集構造(ドメイン)は分子レベルのサイズになる。分子量分布の狭いブロック共重合体では、各ブロックの分子量によって決定されるナノメートルオーダーのドメインが周期的に現れる。異種のポリマーを混合するポリマーブレンドのマクロ相分離と対比して、これをマイクロ相分離⁸という(Fig.1-9.)。マイクロ相分離構造の最大の特徴は、分子量と各ブロックの組成比を変えることにより、周期構造のドメインサイズと形状が変化することにある。またA成分とB成分の両者の性質が同時に発現でき、機能性材料として大きな価値を秘めている⁹⁻¹¹。



Fig.1-8. Various block copolymers.

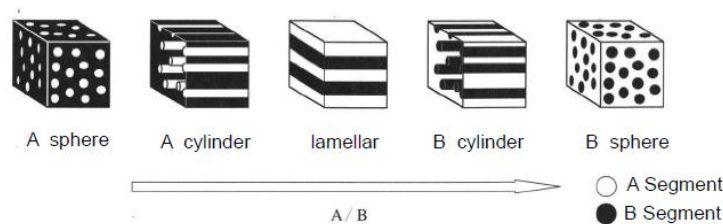


Fig.1-9. Microphase-separated structure.

1.4. Rf 基を含むポリマーの分子設計

Rf 基をポリマーに導入する方法として、ポリマー鎖末端官能基化反応を用いる研究がこれまでに進められてきた。シリル基で保護したフェノール性水酸基を2個有するジフェニルエチレン(DPE)誘導体を用いてポリマーの鎖末端に2個のフェノール性水酸基を有するポリマーを合成した後、高分子反応を用いて Rf 基を導入する方法によって、ポリマー鎖末端に2~32個の Rf 基を有する構造の明確な含 Rf ポリマーが得られている(Fig.1-10)¹²。最表面のフッ素原子の濃度は、Rf 基の増加に伴って上昇するが、やがて一定値に収束しており、おそらく分子間の立体反発のために、期待されたほどの Rf 基の配向は起きなかったことが考えられる。また、導入数を増やすためには複雑な反応を用いるため時間がかかるという欠点もある。

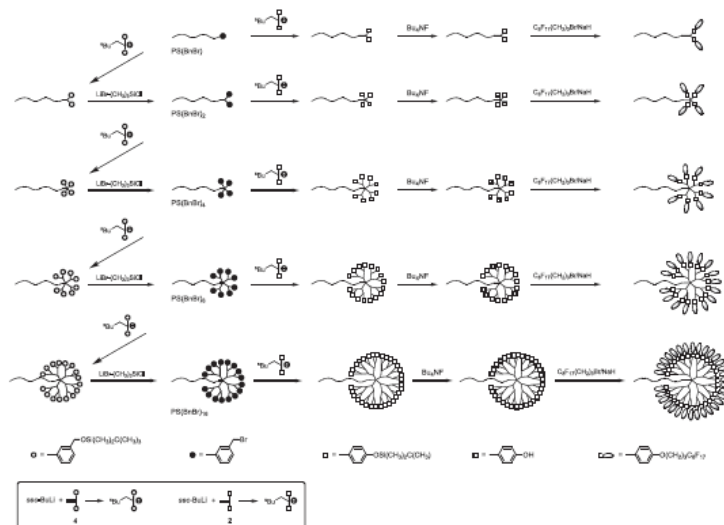


Fig.1-10. Synthesis of chain-end-multifunctionalized polystyrenes with dendritically branched 2, 4, 8, 16, and 32 C₈F₁₇ groups.

そこで本研究では、含フッ素ポリマー特有の溶解性の低さを補うために Rf 基を側鎖に持つモノマーとポリスチレン(PS)とのブロック共重合体を合成することを考えた。

1.5. NMP による含フッ素ブロック共重合体の合成

ここで、NMP による含フッ素ブロック共重合体の研究例を紹介する。NMP の発展に伴い、さまざまなモノマーを用いた重合やグラフトポリマー、星型ポリマー、ブロックポリマーなど形態が制御された高分子の精密合成が行なわれるようになってきた。その中でも本研究で着目しているフッ素を持つモノマーの NMP による重合と表面特性についていくつか述べる。

Lacroix-Desmazes¹³らはニトロキシドとして DEPN を用いた NMP によって 1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl acrylate(FDA)の重合を行った。AIBN を開始剤とし、123 °Cシクロヘキサノン中で7時間反応させ、PFDA のホモポリマーは分子量 40000-76000、84-91%の高収率で得られたと報告されている。また、AIBN/DEPN を使ったポリスチレン(PS)マクロ開始剤によって FDA とのブロック共重合体の合成にも成功している(Fig.1-11)。

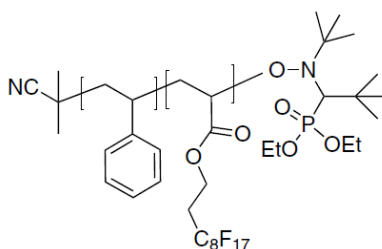


Fig.1-11. Structure of PS-*b*-PFDA synthesized by NMP.

また、フッ素化されたスチレンの NMP では、Andruzzi¹⁴らによって PS と *p* 位にフルオロアルキルが置換されたメチルスチレンの疎水性ジブロック共重合体、トリブロック共重合体が合成された(Fig.1-12)。そのブロック共重合体のフィルムの水の接触角は最大で 130° という非常に高い値を示した。

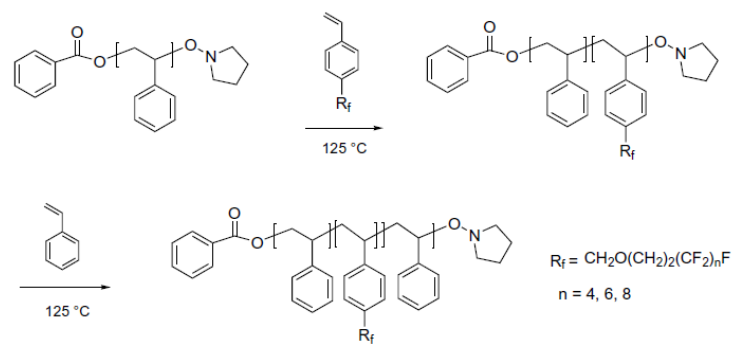


Fig.1-12. NMP utilized for synthesis of triblock copolymers of PS with a middle block consisting of p-substituted PS.

1.6. Rf 化アゾベンゼンの性質

これまで述べてきたように優れた表面特性を示す含フッ素ブロック共重合体の分子設計において最も重要な点は、Rf 基の導入数のみならずそれらが導入される様式である。すなわち、デンドリマー状に導入された Rf 基は立体反発により配向できず、Rf 基の数から期待されるほどのはっ水・はっ油性を示さない(Fig.1-13)。

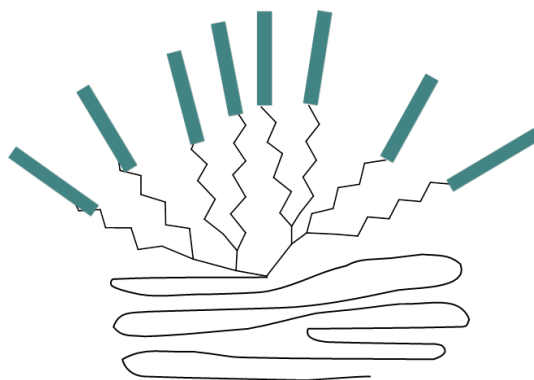


Fig.1-13. Dendrimer structure of perfluorinated block copolymer.

この事実を逆に捉えるならば、いかに効率よく Rf 基を配向させるかが、表面物性を十分に発揮させるための最重要課題である。そこで、本研究でははっ水・はっ油性の向上を目指し、前述のとおり低表面自由エネルギーを持つ末端 CF_3 基を最表面に配列させることを考え、アゾベンゼンに着目した。アゾベンゼンは剛直な形状であることから液晶性を持つことが知られており、分子を規則正しく並べるのに有利である。また、アゾベンゼン構造を含む化合物は、特定の波長の光照射により、*cis-trans* 光異性化を可逆的に起こすことが知られている。小島¹⁵らによって、アゾベンゼンの単結晶に光を照射することで薄い結晶がロールし、光を切って放っておくと元に戻るという報告がなされた(Fig.1-14)。また、UV 照射することでアゾベンゼンの板状結晶が曲がり、照射を止めると元に戻るという可逆的な屈曲が 100 回以上繰り返し可能であることがわかっている(Fig.1-15)。

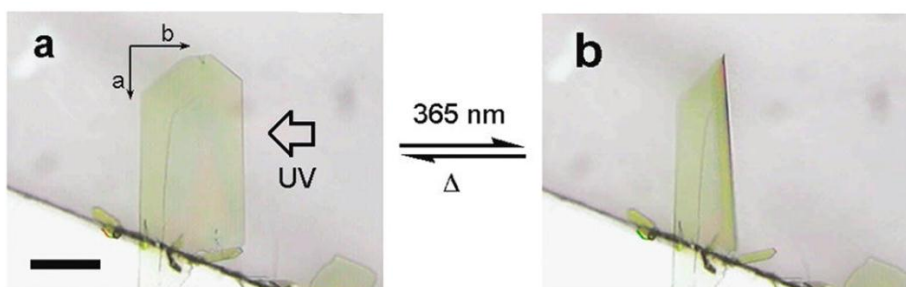


Fig.1-14. The (001) face of the platelike *trans*-1 microcrystal (a) before and (b) after UV irradiation from the right rear (indicated by the arrow labeled “UV”). The scale bar is 200 μm .

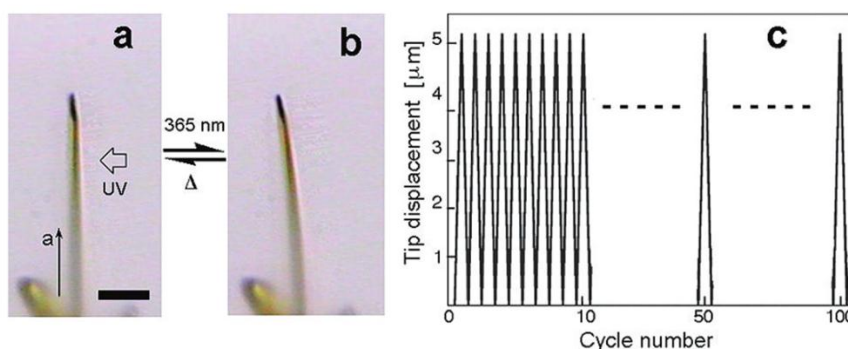


Fig.1-15. Bending of a narrow, platelike crystal of *trans*-1, as shown by a comparison of images acquired (a) with and (b) without UV irradiation. The scale bar is 20 μm . (c) Graph showing the repeatability of the reversible bending over as many as 100 cycles.

H.S.Lim¹⁶らはSi ウエハー上に無機-有機ハイブリッド多分子膜フィルムを形成し、その後、 CF_3 基とアゾベンゼンを有する分子を修飾することで光可逆的スイッチング機能を持つフィルムを合成した。このフィルムは高いはっ水性を持つ。また、フィルム最表面は、アゾベンゼンの効果により光の照射によって可逆的に変化するため、*trans*状態では疎水性、*cis*状態では親水性を示し、光の on-off に合わせて表面の特性が繰り返し変化することがわかっている(Fig.1-16)。

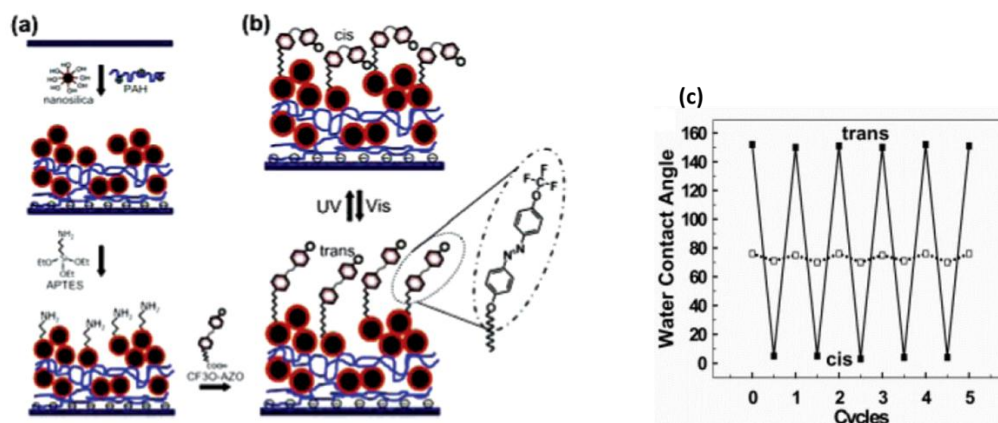


Fig.1-16. (a)fabrication and (b)reversible photoisomerization of photoswitchable surface, (c)reversible wettability transitions of a smooth substrate (□) and organic-inorganic hybrid multilayer film (■).

過去に本研究室でも蔵重¹⁷、野呂¹⁸によって以下に示すようなポリマー鎖の片末端と両末端に Rf 基とアゾベンゼンをもつポリスチレンの合成が行なわれている(Fig.1-17)。これらのポリマーフィルム of 接触角測定、及び XPS 測定の結果より、アゾベンゼン導入は、Rf 基の表面濃縮と Rf 基由来のはっ水・はっ油性の向上に影響を与えることがわかっている。

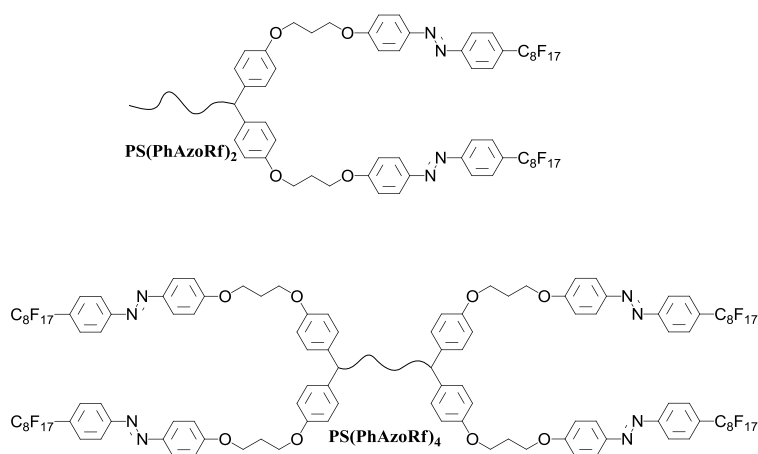


Fig.1-17. End-fluorinated polymer.

1.7. 本研究の目的

以上を背景とし、本研究では Rf 基とアゾベンゼンを側鎖に持つ新規モノマーの合成を行なう(Fig.1-18)。これらのモノマーは、分子内に Rf 化アゾベンゼンユニットを含んでいる。また、重合性基としてスチリル基、メタクリロイル基を有していることから、他のビニル系モノマーとの共重合が可能となる。ただし、いずれも新規モノマーであるため重合挙動について検討が必要である。さらに、ポリスチレンとのブロック共重合体にすることで一度に多数の Rf 基を導入し、かつ含フッ素ポリマー特有の溶解性の低さを改善することを考えた。これに加え、アゾベンゼンの導入によってポリマーフィルム最表面における Rf 基の配向性の向上と、光スイッチング反応を利用した可逆的なフィルム最表面の構築を目指す。

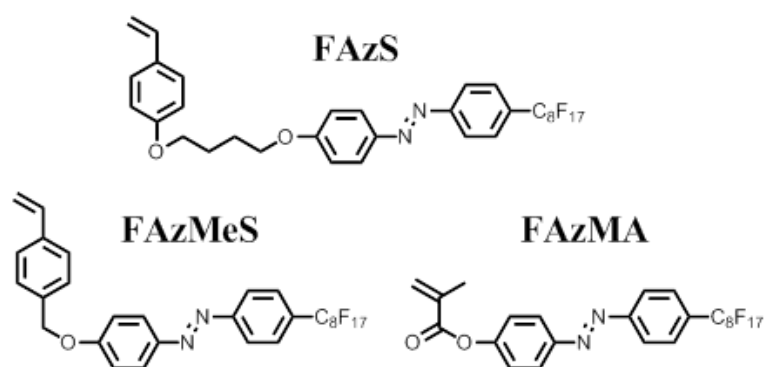


Fig.1-18. Structure of novel vinyl monomers.

第 2 章 実験

2.1. 試薬および溶媒の精製

特に記述のない試薬・溶媒は市販一級品をそのまま使用した。

- ・乾燥テトラヒドロフラン(THF)

窒素雰囲気、 LiAlH_4 存在下で数時間還流したのち蒸留し、真空コック付丸玉フラスコに保存した。またこの方法で乾燥した脱水 THF を高真空下でナトリウムナフタレン存在下から Trap-to-trap 法により蒸留し、使用した。

- ・スチレン(St)

市販品を 5%水酸化ナトリウム水溶液、精製水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ別し、水素化カルシウム存在下から Trap-to-trap 法により蒸留した。

- ・キシレン(xylene)

市販品を H_2SO_4 で洗浄し、キシレン中のチオフェン類を除去した。重曹水、精製水で洗浄後、塩化カルシウムで一晩乾燥した。塩化カルシウムをろ別し、水素化カルシウム存在下から減圧蒸留した。

2.2. 測定

• SEC (Size Exclusion Chromatography)

TOSOH HLC-8120 GPC を用いた。溶離液は THF とし、送液速度は 1.0 mL/min とした。分析カラムには TOSOH TSKgel G5000H_{HR}、G4000H_{HR}、G3000H_{HR} 直列配管で用い、測定温度は 40 °C とした。標準ポリスチレン (TOSOH) を用いてキャリブレーションカーブを作成し、相対分子量(M_n GPC) と分子量分布(M_w/M_n)を求めた。

• NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

BRUKER AVANCE III 400 (400 MHz, 内部 TMS) を用い、室温で CDCl₃ の溶液として測定した。基準の化学シフトは CHCl₃/CDCl₃ (¹H : 7.24 ppm, ¹³C : 77.0 ppm) とした。

• IR (Infrared Spectroscopy)

HORIBA FT-IR 720 を用いた。試料は KBr 板上に混ぜ込むことで作成した。測定は積算回数を 10 回とし、バックグラウンドは未処理の KBr 板を用いた。

• UV-vis (Ultraviolet-Visible Spectroscopy)

日立 U-3010 を用いた。試料は所定濃度の THF 溶液とし、光学セルには幅 1 cm の石英セルを使用した。

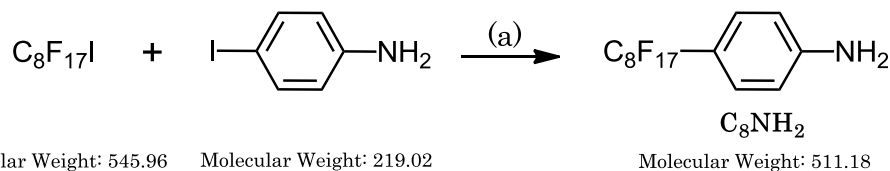
- ・接触角測定

協和界面科学 DMS-400 を用いた。解析は FAMAS ver3.4.0 を使用し $\theta/2$ 法によって行った。液滴とサンプル表面のなす角度を測定することで、フィルム表面の表面張力に依存する親溶媒性を知る目安となる。本研究では、液滴に精製水および *n*-ドデカンを用いることで、含フッ素ポリマーのはっ水・はっ油性に関して検討した。

- ・フィルム調製

合成した PFAzS の 5 wt% THF 溶液とし、テフロンシャーレにガラス基板を敷き、そこに溶液をゆっくり流し込み、自然乾燥することで製膜した。フィルムサンプルは一晩風乾後、減圧下室温で 1 時間乾燥した。

2.3.1. 4-(perfluorooctyl)aniline の合成¹⁹



(a) : Cu, DMSO, 120 °C, 24 h.

N₂ 雰囲気下、還流冷却器を取りつけた 200 mL ニロナスフラスコにヘプタデカフルオロヨード(25.3 g, 46.3 mmol)、4-ヨードアニリン(10.2 g, 46.3 mmol)、銅粉(10.1 g, 159 mmol)、DMSO(80 mL)を量り取り、3 時間室温で攪拌した。その後 120 °C で 24 時間反応させた。過剰の銅粉をろ過で除去後、反応溶液を氷に注ぎ、静置し、デカンテーションにより上澄みを取り除いた。残った黒色固体を精製水で洗浄、静置、デカンテーションを 2 回繰り返した。黒色固体をアセトン溶液にし、冷精製水を加え、静置、デカンテーションし、一晩風乾した。4 時間真空乾燥した後、減圧蒸留(bp.42 °C/3.5 mmHg)を行い、白色固体である **C₈NH₂** を得た。

収量 16.6 g(32.4 mmol) 収率 70.0%

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.32 (d, *J*=8.8 Hz, 2H, b), 6.69 (d, *J*= 8.8 Hz, 2H, a), 3.95 (s, 2H, c).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 149.6 (a), 128.3 (b), 118.0 (d), 114.2 (c).

¹H-NMR: Fig.2-1. ¹³C-NMR: Fig. 2-2.

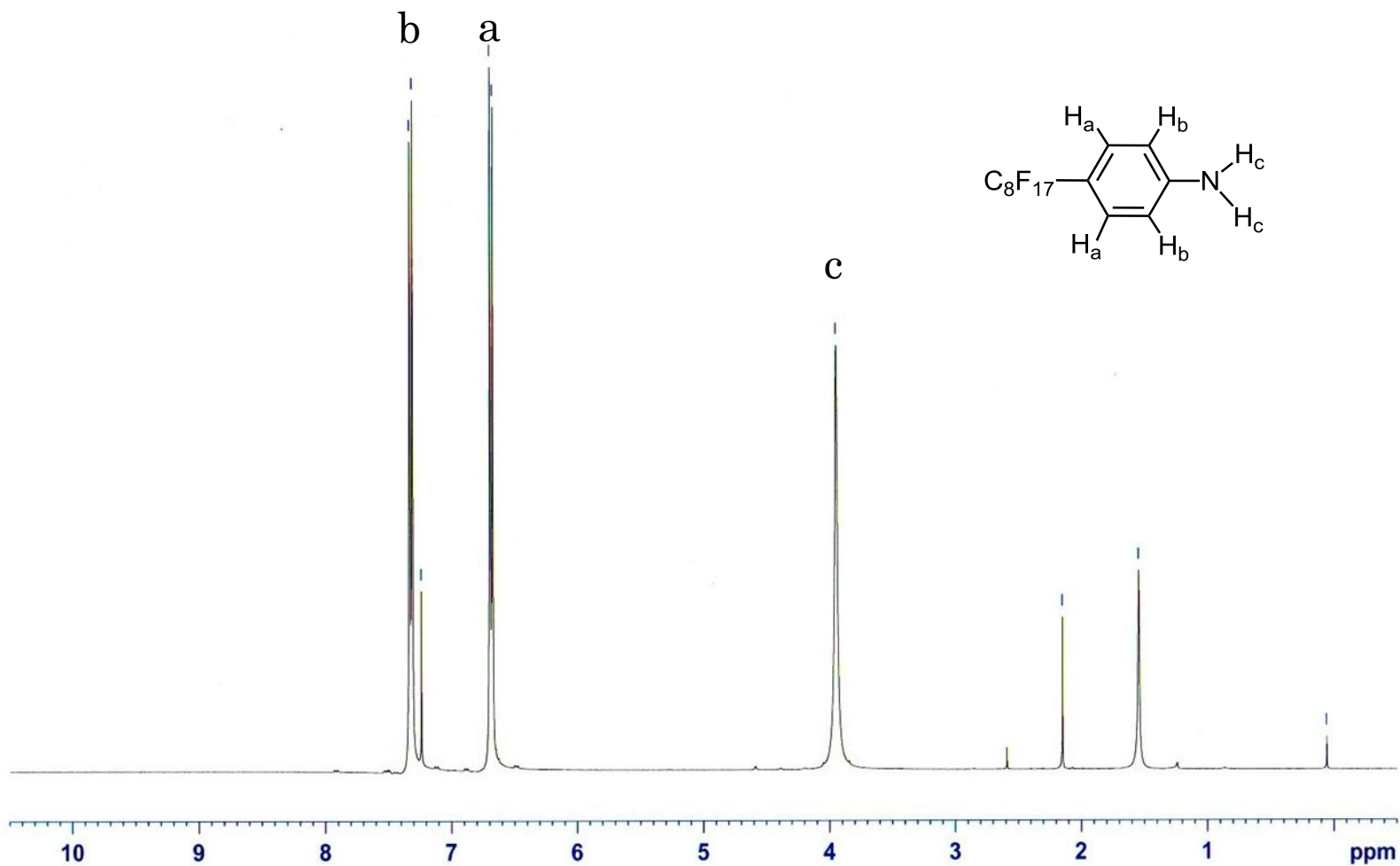


Fig.2-1. ^1H -NMR spectrum of C_8NH_2 .

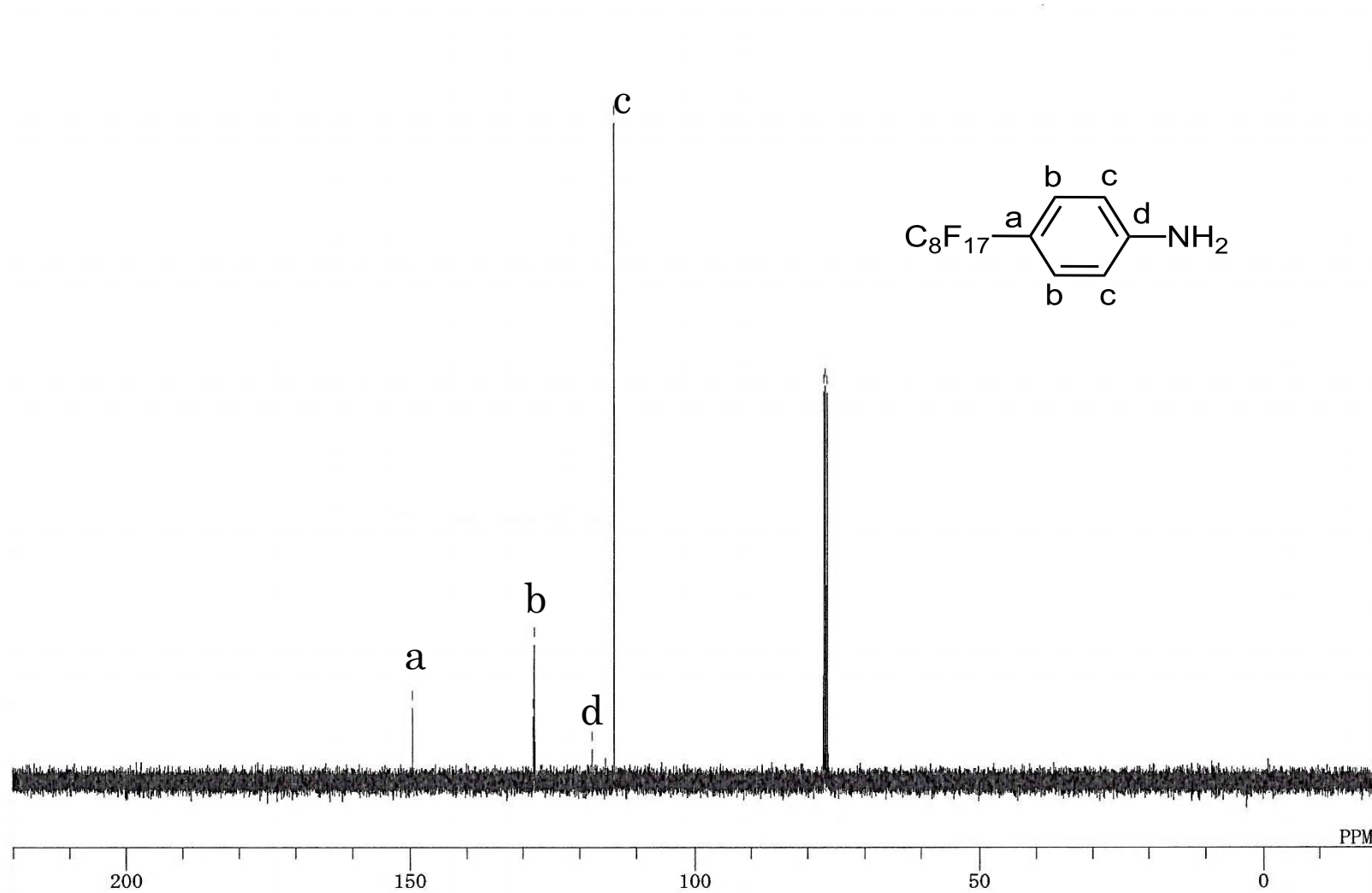


Fig.2-2. ^{13}C -NMR spectrum of C_8NH_2 .

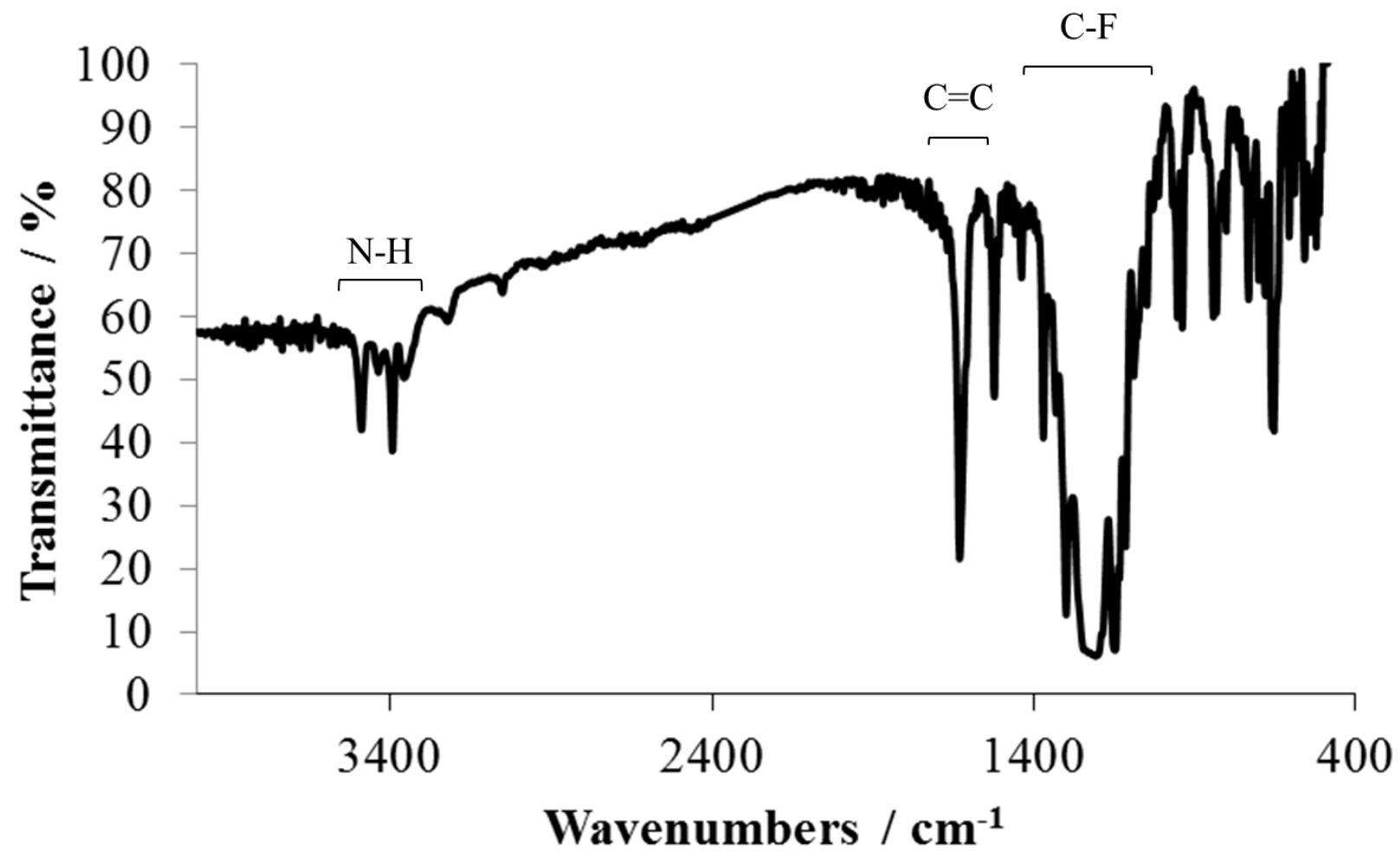
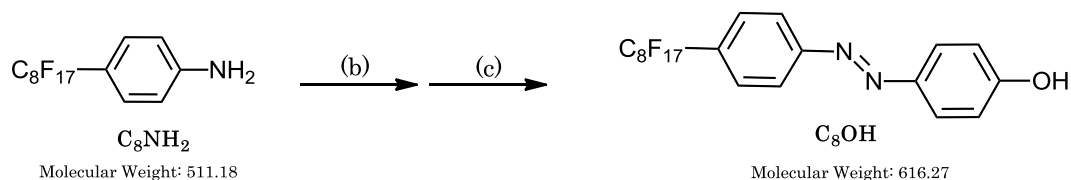


Fig.2-3. IR spectrum of C_8NH_2 .

2.3.2. 4-((4-(perfluorooctyl)phenyl)diazenyl)phenol の合成¹⁹



(b) : 12 M HCl, NaNO₂, 0-5 °C, 15 min, (c) : phenol, NaOH_{aq.}, 0-5 °C, 15 min.

50 mL ナスフラスコに **C₈NH₂**(1.0 g, 2.0 mmol)を量りとり、蒸留水(7 mL)、*conc.*HCl(0.37 mL, 4.40 mmol)を加え、室温で1時間攪拌すると白濁した溶液になった。50 mL 三角フラスコに phenol (0.20 g, 2.2 mmol)、NaOH (0.36 g, 9.0 mmol)をとり、蒸留水(4 mL)に溶解させた。20 mL 三角フラスコに NaNO₂ (0.15 g, 2.2 mmol)をとり、蒸留水(3 mL)に溶解させた。3つの水溶液を0-5 °Cに冷却した。NaNO₂水溶液を **C₈NH₂**にゆっくり加えると、淡黄色となった。さらにナトリウムフェノキシド水溶液をゆっくり加えると、反応系は赤茶色となった。この操作を0-5 °Cで行った。反応終了後、*conc.*HClで中和し、生じた沈殿を桐山漏斗で減圧濾過し、さらに数回精製水で洗浄した。ジクロロメタンを展開溶媒に用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、黄褐色固体である **C₈OH**を得た。

収量 0.55 g(0.89 mmol) 収率 45.0%

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.94 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, b), 7.89 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, d), 7.71 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, a), 6.95 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar), 5.60 (s, 1H, -OH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 158.9 (h), 154.7 (e), 147.1 (a), 139.2 (d), 127.9 (b), 125.5 (g), 122.6(f), 115.9 (c).

¹H-NMR: Fig.2-5. ¹³C-NMR: Fig.2-6.

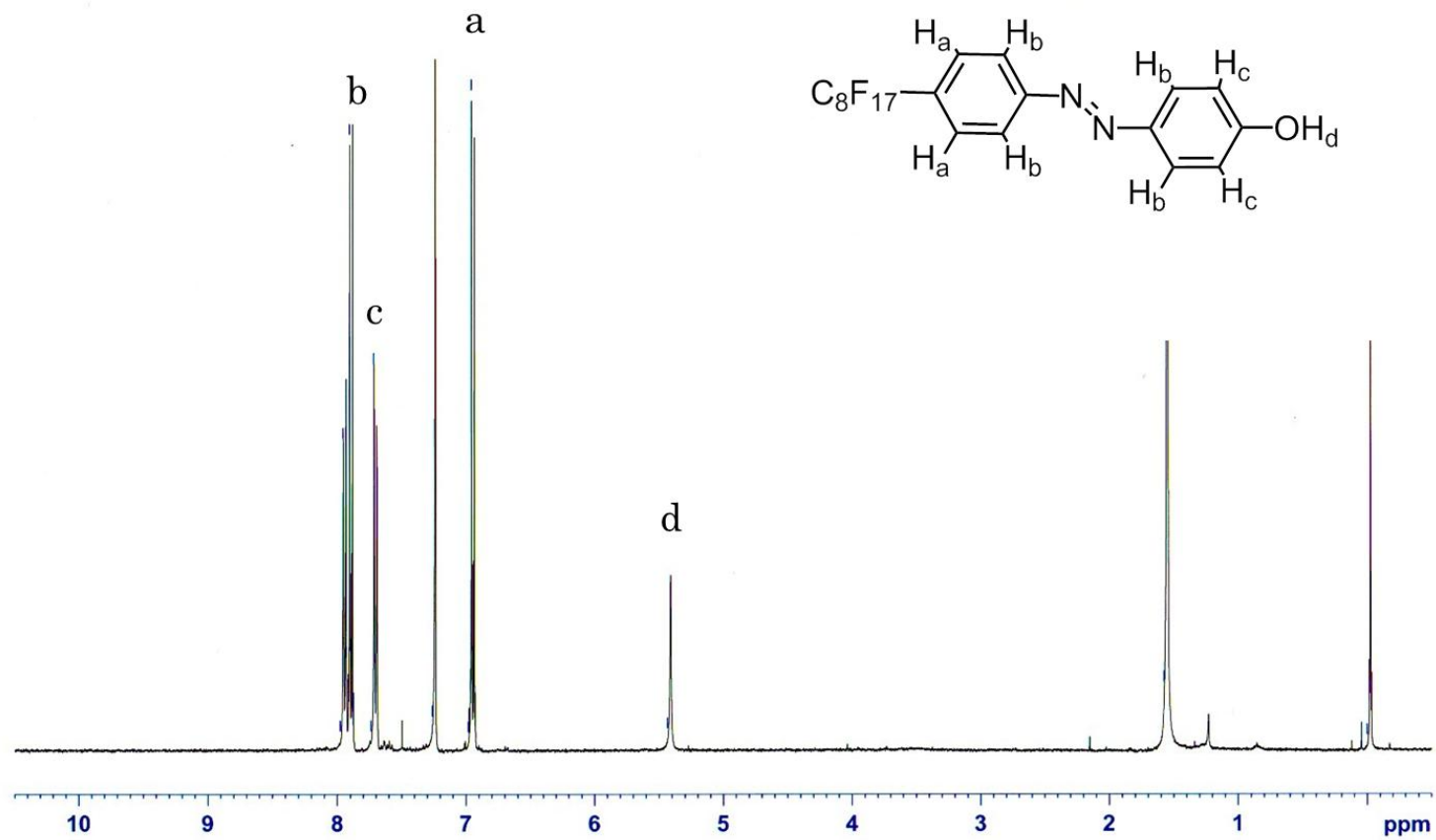


Fig.2-5. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of C_8OH .

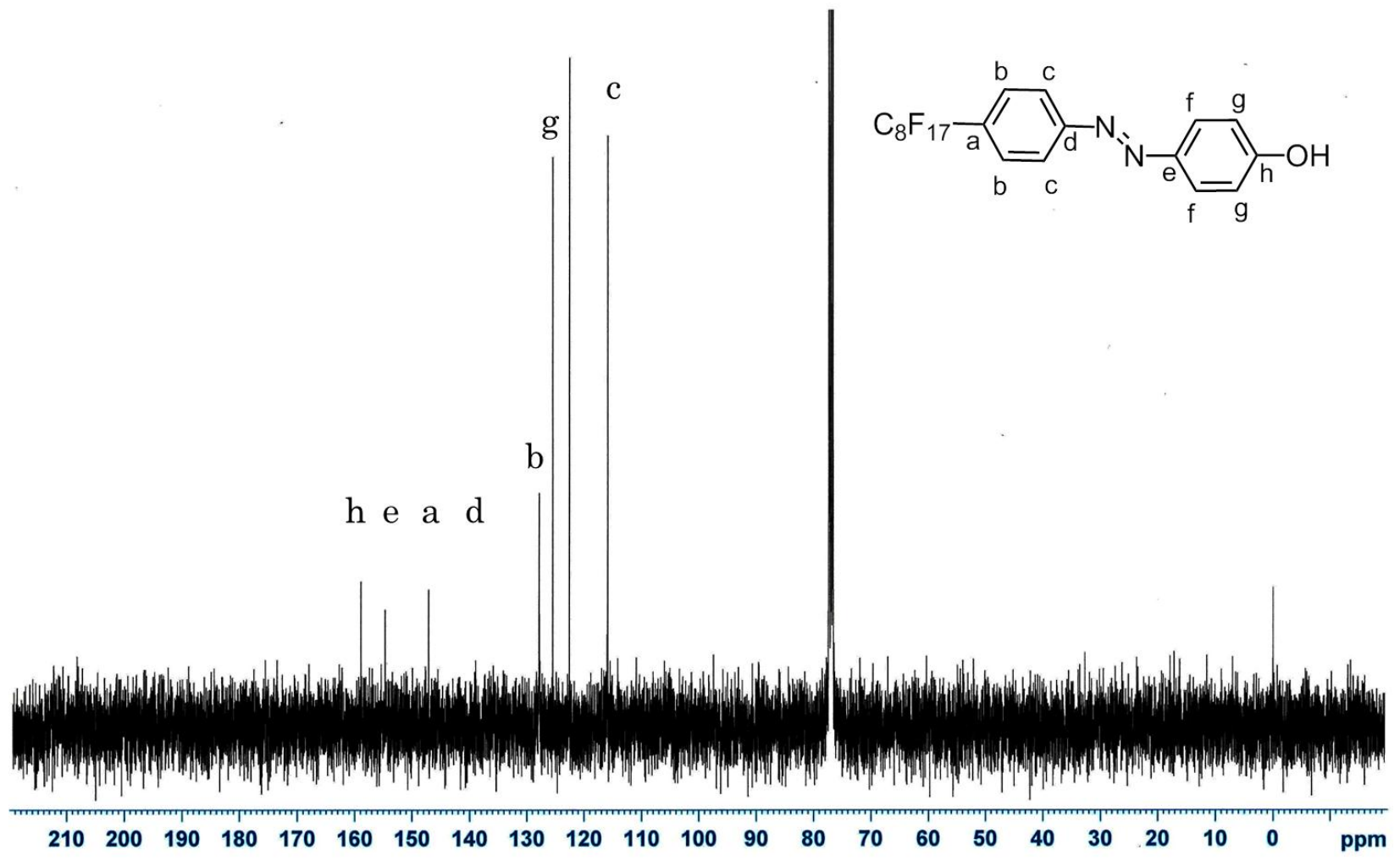


Fig.2-6. ^{13}C -NMR spectrum of C_8OH .

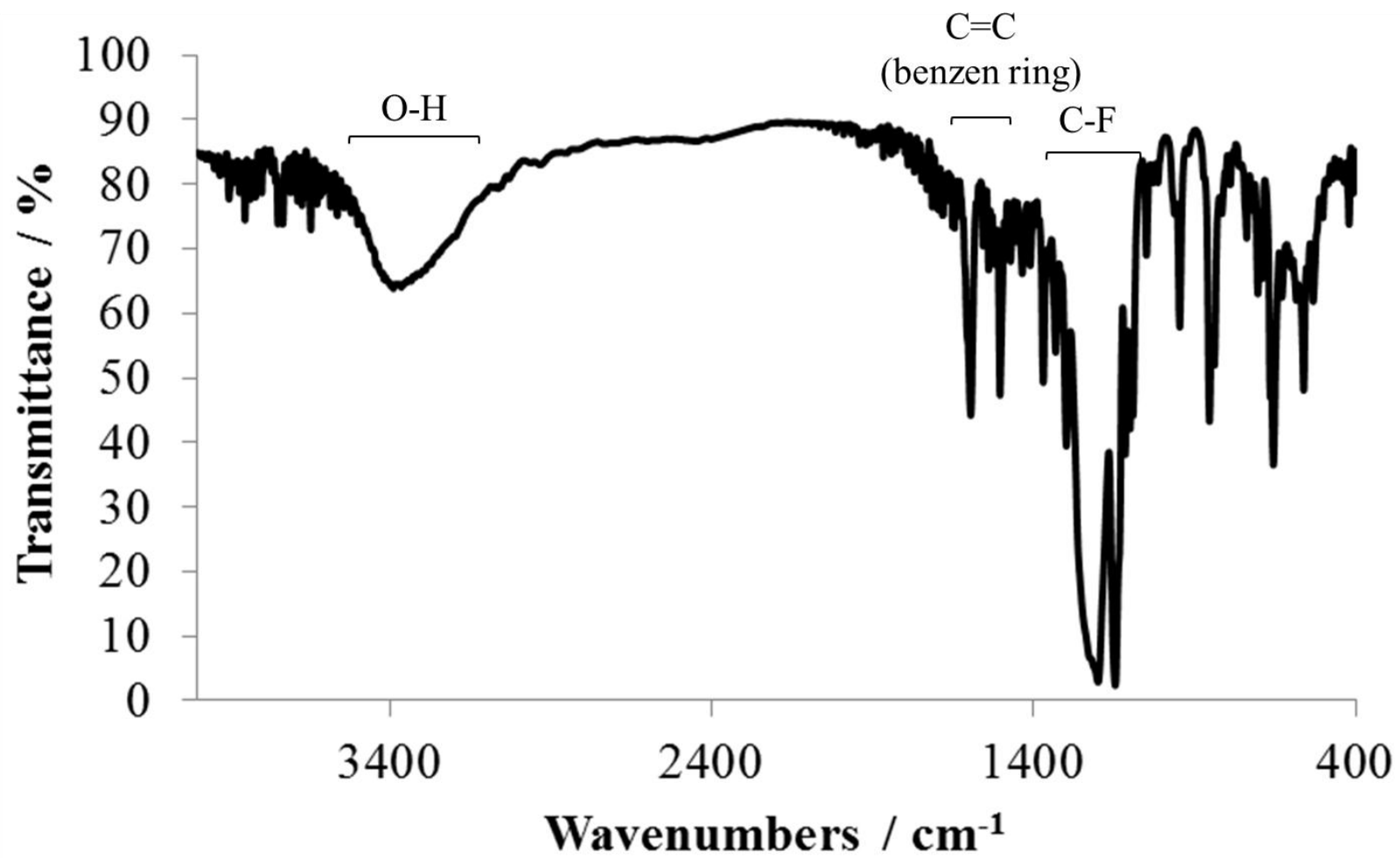


Fig.2-7. IR spectrum of C₈OH.

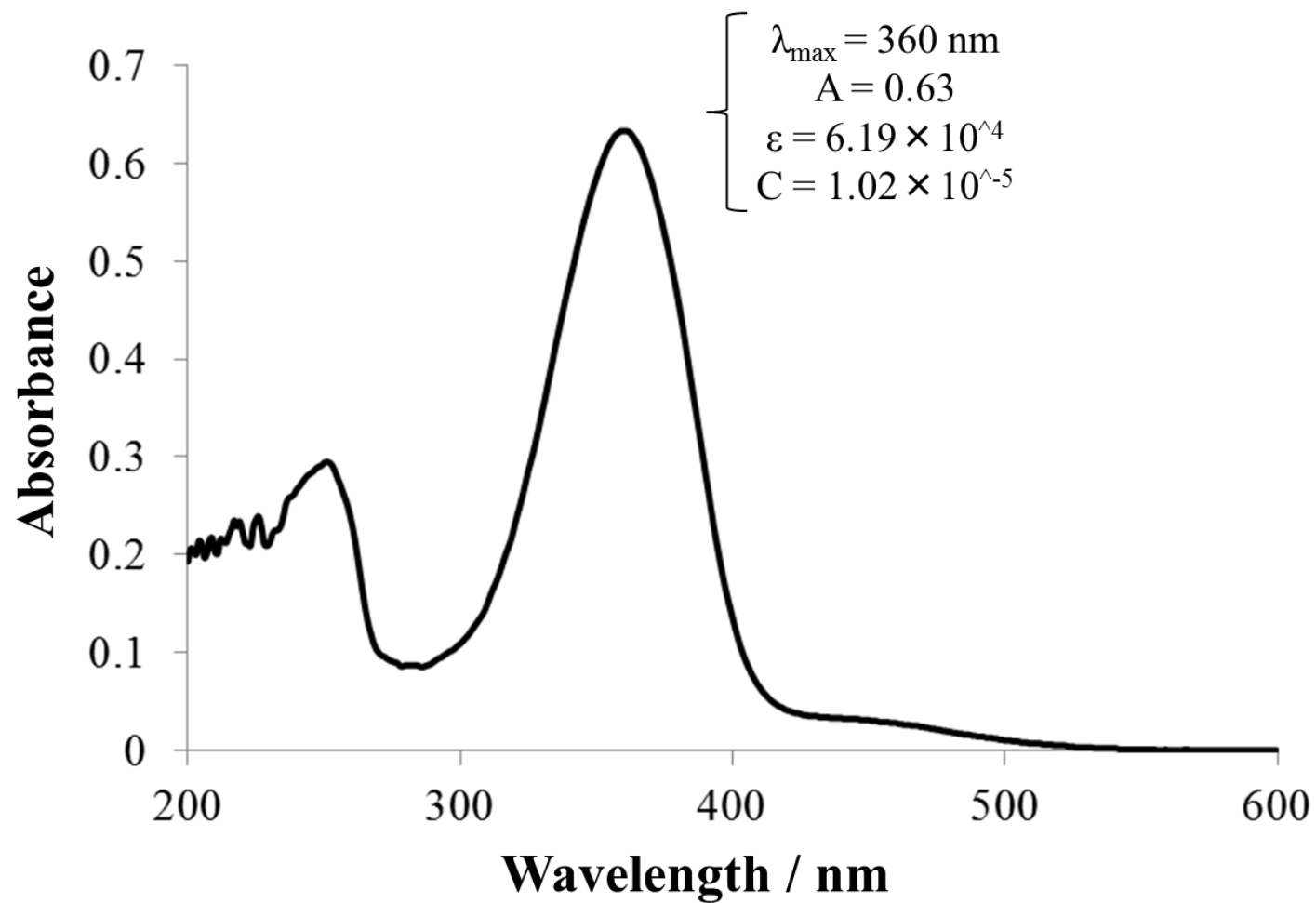
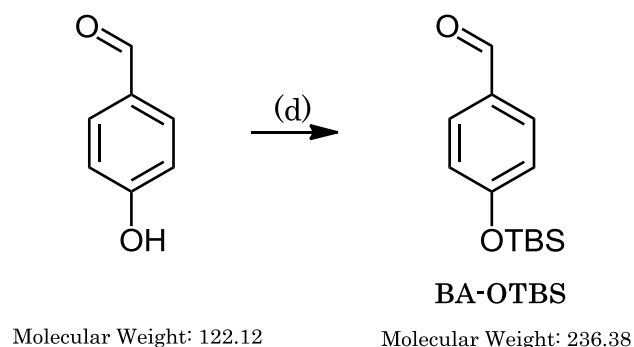


Fig.2-8. UV-vis absorption spectroscopy of C₈OH.

2.3.3. 4-((tert-butyldimethylsilyl)oxy)benzaldehyde の合成



(d) : TBDMS-Cl, imidazole, DMF, r.t., 21 h.

N₂ 雰囲気下、還流冷却器を取り付けた 100 mL ニロナスフラスコに 4-hydroxybenzaldehyde(3.66 g, 30.0 mmol), imidazole(3.06 g, 45.0 mmol)を入れ、DMF 溶液(10 mL)とした。水浴中で TBDMS-Cl(5.43 g, 36.0 mmol)/DMF 溶液(20 mL)をゆっくり滴下し、室温で 21 時間攪拌した。精製水で反応を止め、ヘキサン抽出、重曹水、精製水で 2 回洗浄し、乾燥、濾過、濃縮、トリエチルアミンで酸処理したシリカゲル、展開溶媒にジクロロメタンを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い、黄色液体である BA-OTBS を得た。

収量 5.11 g(21.6 mmol) 収率 72.1%

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.87 (s, 1H, a), 7.76 (d, *J* = 8.68 Hz, 2H, b), 6.92 (d, *J* = 8.68 Hz, 2H, c), 0.97 (s, 9H, e), 0.23 (s, 6H, d).

¹H-NMR: Fig.2-9.

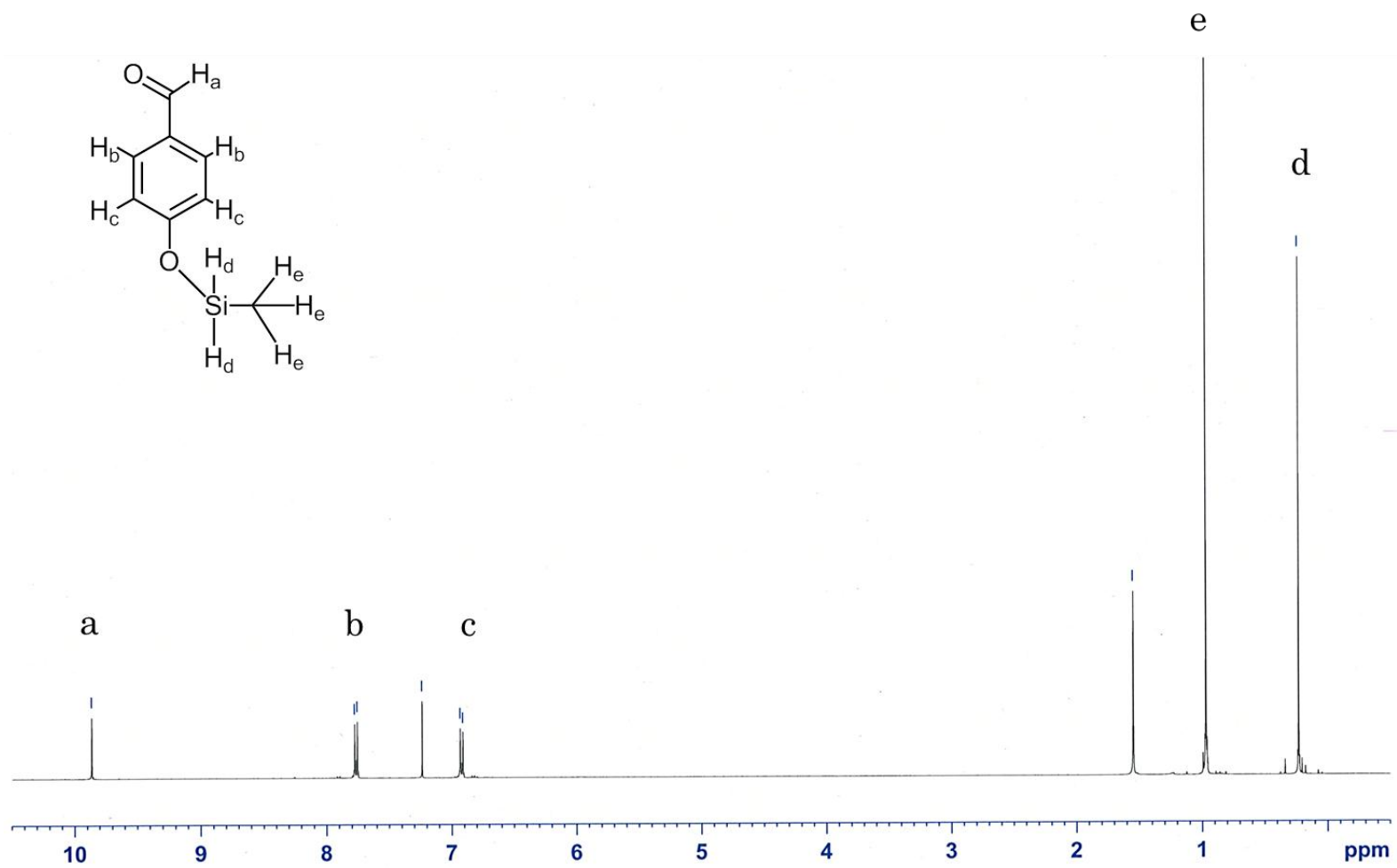


Fig.2-9. ¹H-NMR spectrum of BA-OTBS.

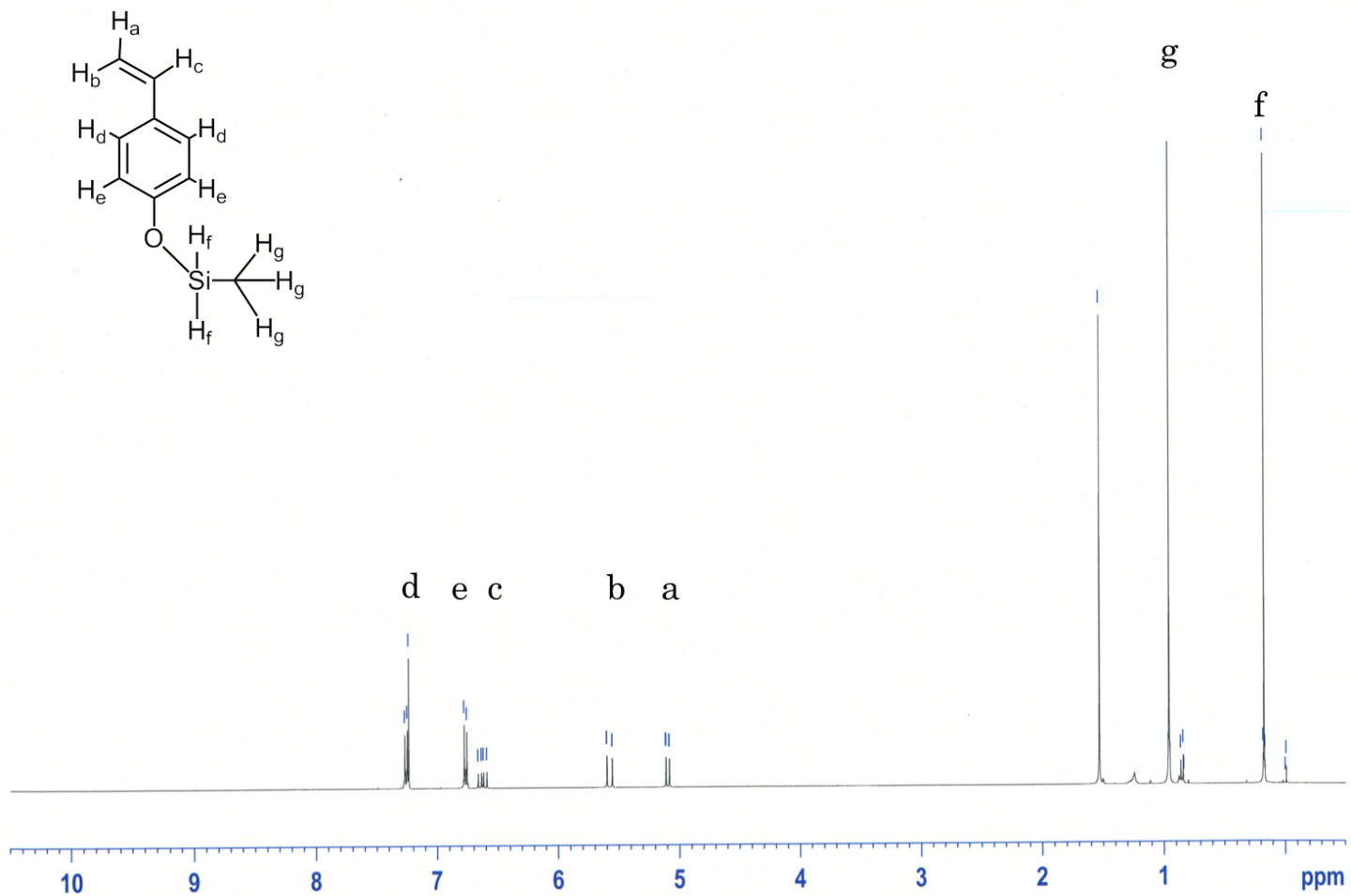
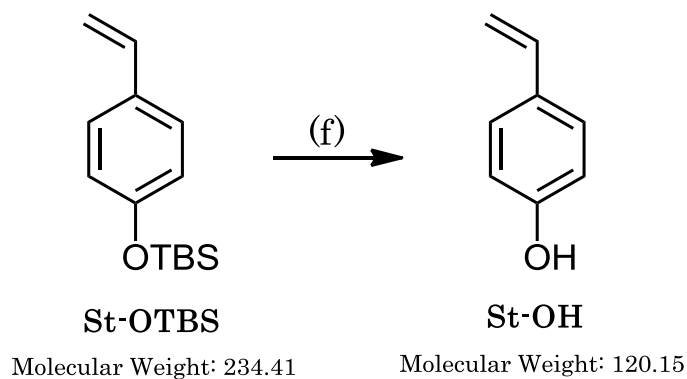


Fig.2-10. ¹H-NMR spectrum of *St*-OTBS.

2.3.5. 4-vinylphenol の合成



(f) :Bu₄NF, THF, r.t., 1 h.

50 mL ナスフラスコに **St-OTBS**(2.34 g, 10.0 mmol)、THF(10.0 mL)を入れ、Bu₄NF/THF(12.0 mL, 12.0 mmol)をゆっくり滴下し、CaCl₂管を取り付け、室温で1.5時間攪拌した。TLC、NMRによって反応の進行を確認し、反応溶液を濃縮した。ジクロロメタン溶液とし、精製水で洗浄後、水層をジクロロメタンで3回抽出した。有機層を合わせ、精製水で洗浄後、乾燥、濾過、濃縮し桃色液体である **St-OH**(2.30 g, 19.1 mmol)を得た。未精製のままポンプアップを行い、次の反応に用いた。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.22 (d, *J* = 8.40 Hz, 2H, d), 6.86 (d, *J* = 8.40 Hz, 2H, e), 6.62 (dd, *J*_{trans} = 17.6 Hz, *J*_{cis} = 10.9 Hz, 1H, c), 5.58 (d, *J* = 17.6 Hz, 1H, b), 5.08 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H, a).

¹H-NMR: Fig.2-11.

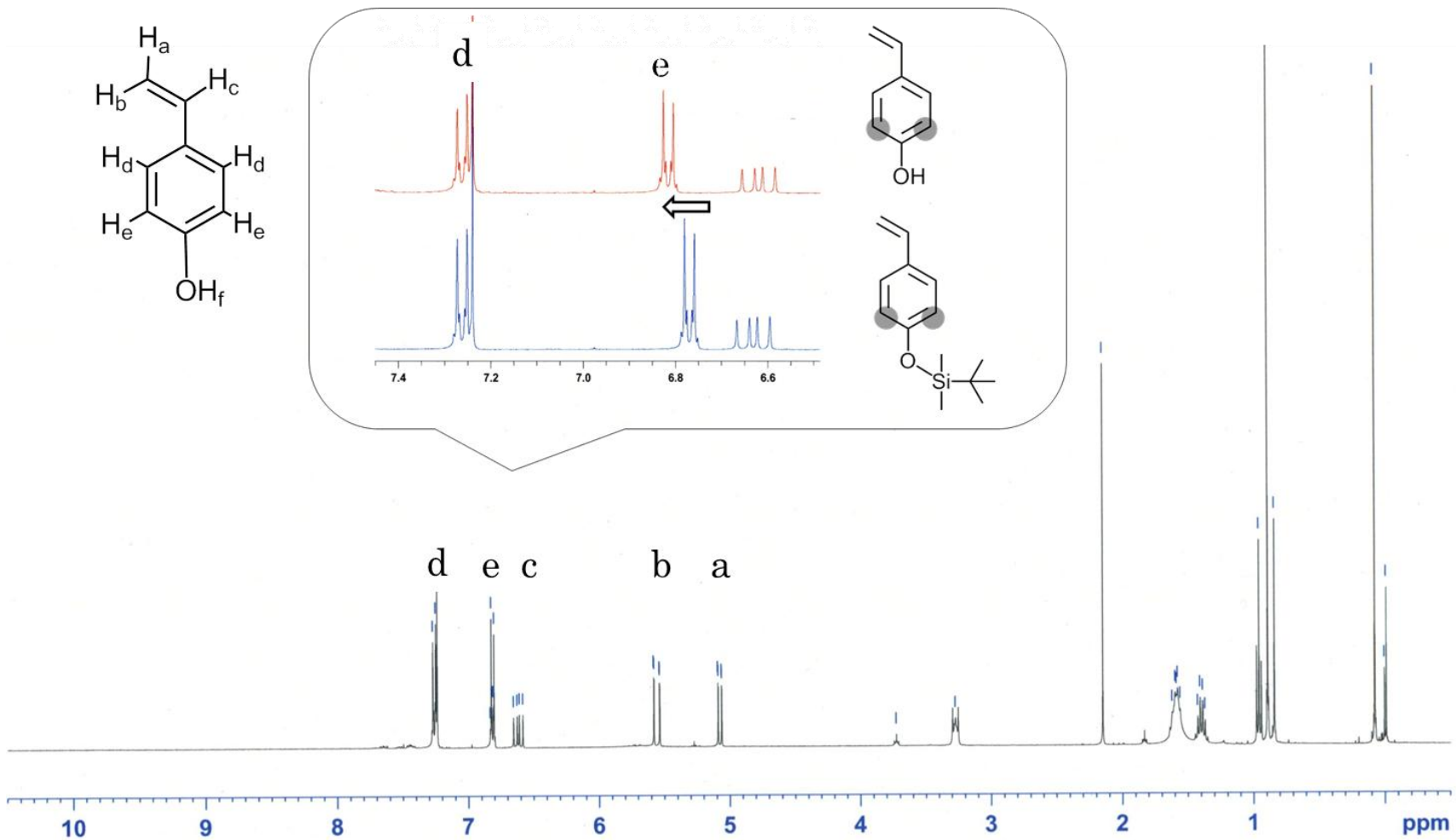
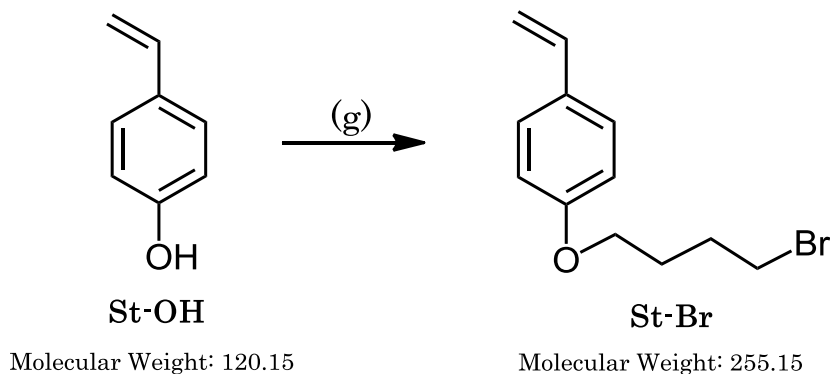


Fig.2-11. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **St-OH**.

2.3.6. 1-(4-bromobutoxy)-4-vinylbenzene の合成



(g) : K_2CO_3 , 1,4-dibromobutane, CH_2Cl_2 , Bu_4NHSO_4 , 40 °C, 22 h.

還流冷却器を取り付けた 100 mL ニロナスフラスコに **St-OH** (1.56 g, 13.0 mmol)、ジクロロメタン(25 mL), 20 wt% $\text{K}_2\text{CO}_3\text{aq.}$ (6.29 g, 45.5 mmol)、 Bu_4NHSO_4 (0.88 g, 2.60 mmol) を入れ、室温で 1 時間攪拌した。1,4-dibromobutane(8.42 g, 39.0 mmol)を加え、40 °Cで 22 時間攪拌した。TLC によって反応の進行を確認し、有機層を分取し、水層をジクロロメタンで 3 回抽出した。有機層を合わせ、精製水で洗浄後、乾燥、濾過、濃縮した。1,4-dibromobutane を減圧留去し、展開溶媒にヘキサン→ヘキサン : ジクロロメタン = 1 : 1 を用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い、白濁液体である **St-Br** を得た。

収量 2.20 g(8.62 mmol) 収率 67.5%

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.31 (d, $J = 8.52$ Hz, 2H, d), 6.82 (d, $J = 8.52$ Hz, 2H, e), 6.63 (dd, $J_{trans} = 17.6$ Hz, $J_{cis} = 10.9$ Hz, 1H, c), 5.61 (d, $J = 17.6$ Hz, 1H, b), 5.12 (d, $J = 10.9$ Hz, 1H, a), 3.98 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H, h), 3.47 (t, $J = 6.52$ Hz, 2H, f), 2.05 (m, 2H, $-(\text{CH}_2)_2$, g), 1.93 (m, 2H, $-(\text{CH}_2)_2$, g).

$^1\text{H-NMR}$: Fig.2-12.

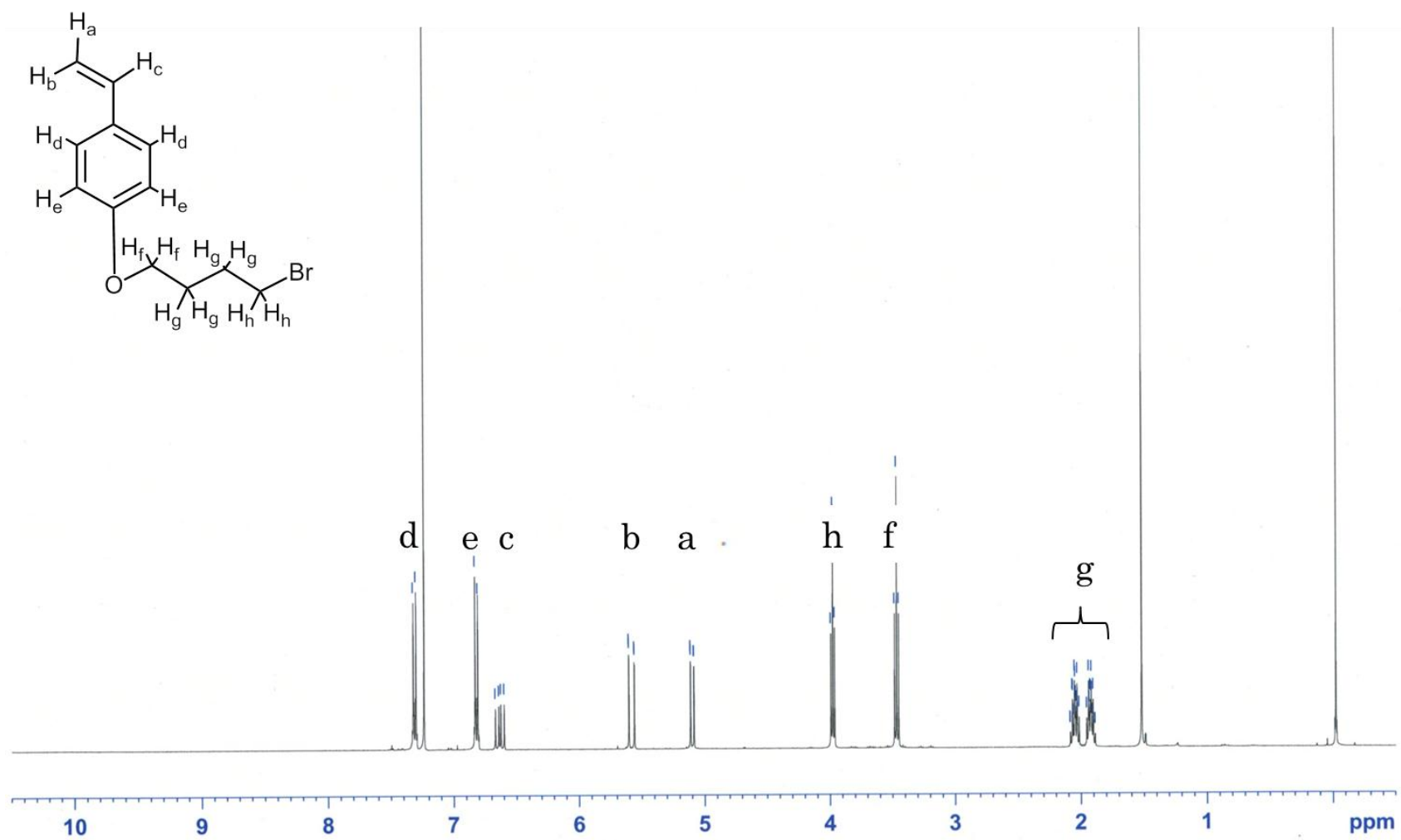
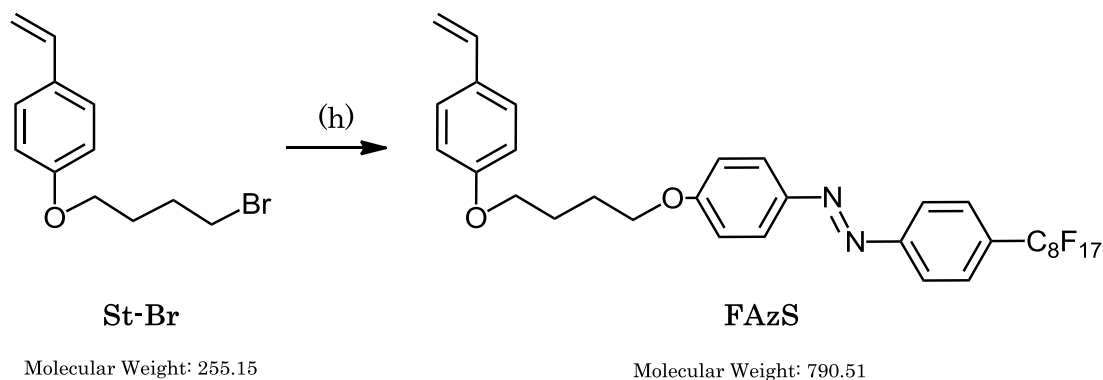


Fig.2-12. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **St-Br**.

2.3.7. 1-(4-(perfluorooctyl)phenyl)-2-(4-(4-(4-vinylphenoxy)butoxy)phenyl)diazene (**FAzS**) の合成



(h) : C_8OH , K_2CO_3 , DMSO, 50 °C, 24 h.

還流冷却器を取り付けた 50 mL ニロナスフラスコに C_8OH (1.85 g, 3.00 mmol)、 K_2CO_3 (1.66 g, 12.0 mmol)、DMSO (28 mL)を入れ、室温で1時間攪拌した。**St-Br** (0.92 g, 3.60 mmol)の DMSO 溶液 (6 mL)を加え、50 °Cで24時間攪拌した。酢酸エチルで抽出し、精製水で洗浄したが、有機層に固体が析出してきたため、桐山漏斗によってろ別し、固体は風乾、ろ液は乾燥、ろ過、濃縮し、橙色固体を得た。**FAzS** の溶解性は低く、精製が困難であったため未精製のまま重合に用いた。

粗収量 2.17 g(2.74 mmol) 粗収率 91.5%

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.93 (m, $J = 9.08, 8.80$ Hz, 4H, j), 7.71 (d, $J = 8.60$ Hz, 2H, i), 7.32 (d, $J = 8.60$ Hz, 2H, d), 7.00 (d, $J = 9.08$ Hz, 2H, k), 6.84 (d, $J = 8.80$ Hz, 2H, e), 6.64 (dd, $J_{trans} = 17.6$ Hz, $J_{cis} = 10.9$ Hz, 1H, c), 5.59 (d, $J = 17.6$ Hz, 1H, b), 5.11 (d, $J = 10.9$ Hz, 1H, a), 4.13 (t, $J = 5.82$ Hz, 2H, h), 4.05 (t, $J = 5.80$ Hz, 2H, f), 2.00 (s, 4H, g).

$^1\text{H-NMR}$: Fig.2-13.

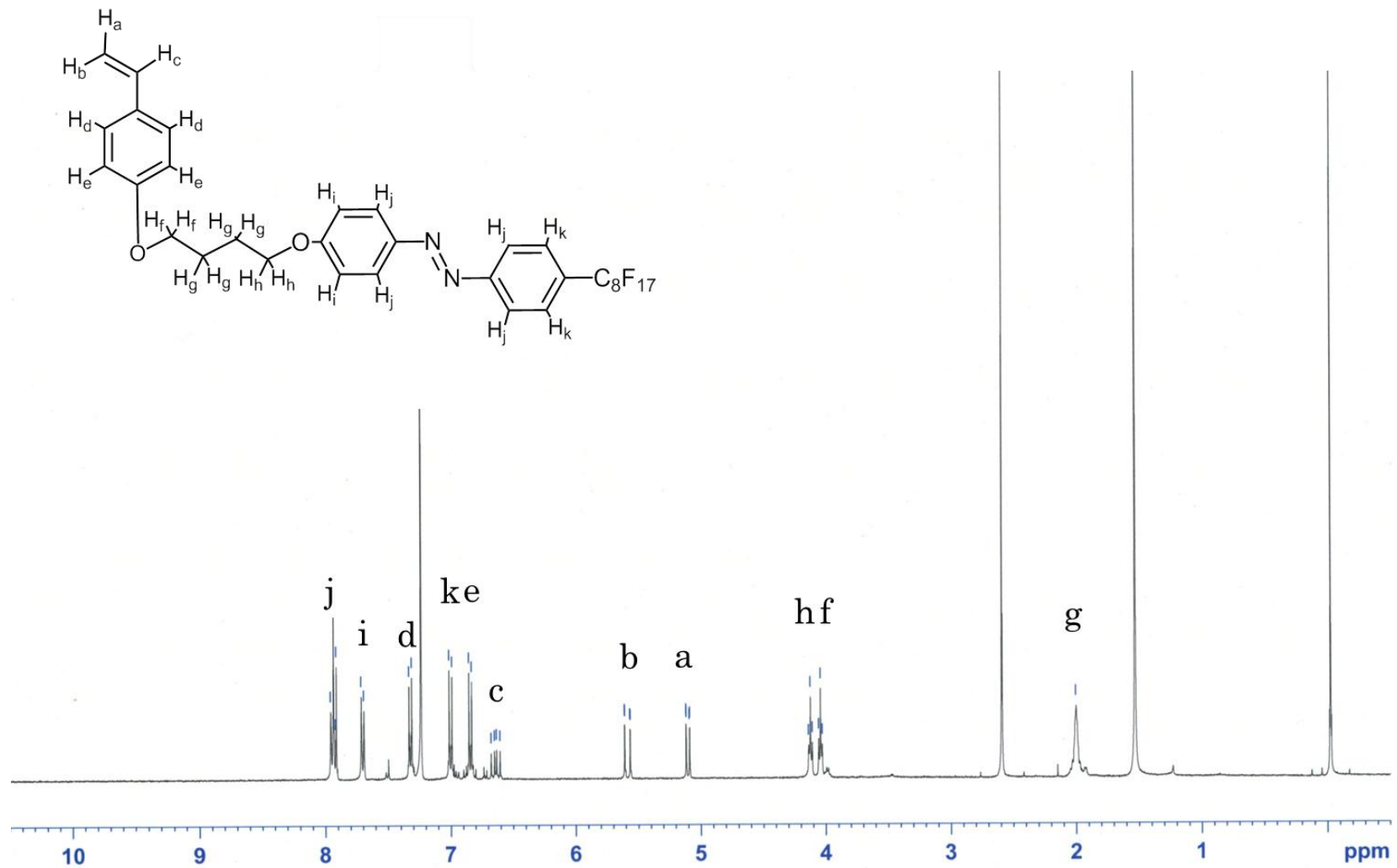


Fig.2-13. ¹H-NMR spectrum of **FAzS**.

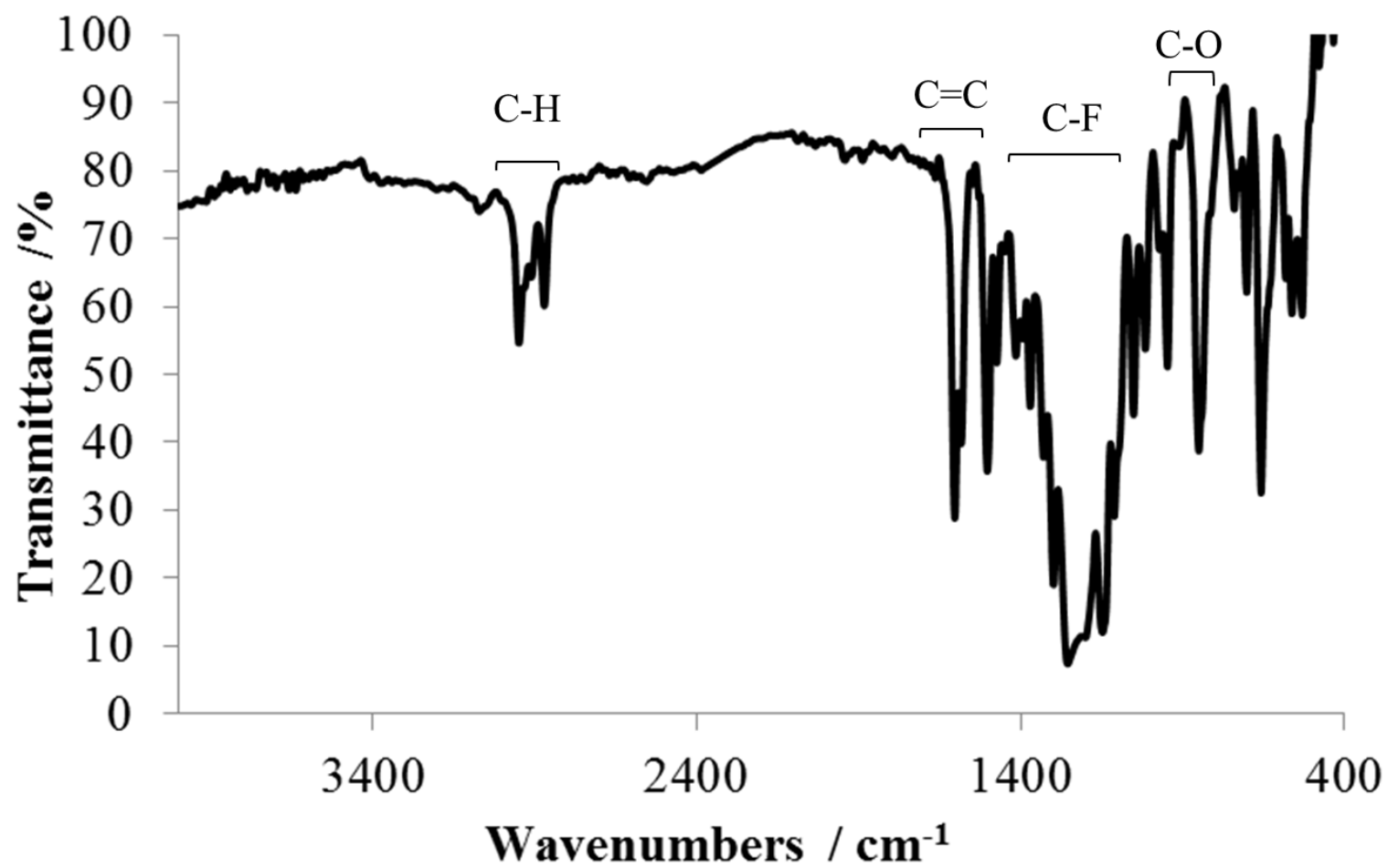


Fig.2-14. IR spectrum of FAzS.

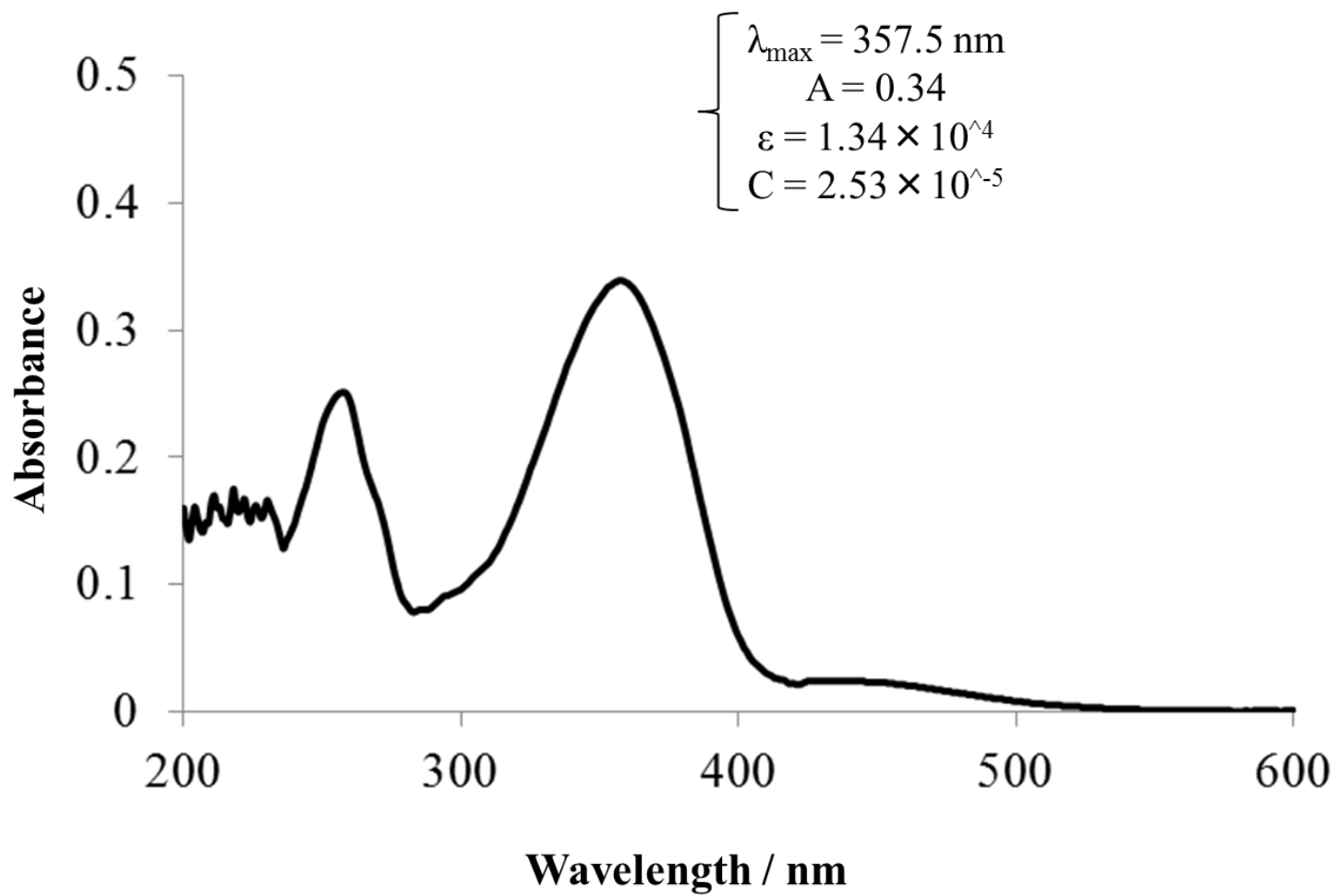
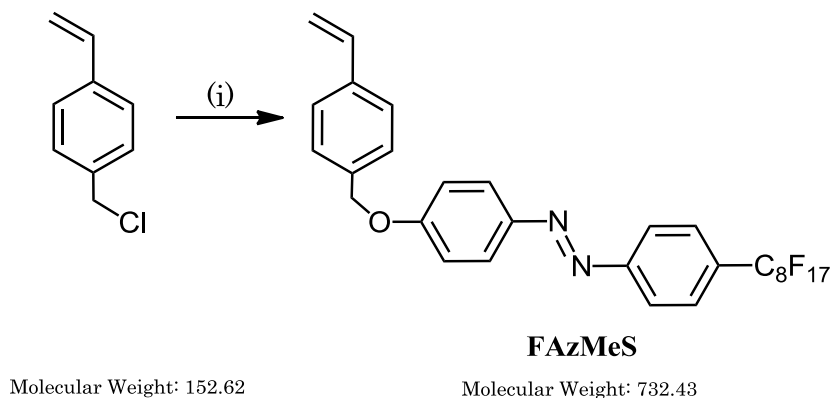


Fig.2-15. UV-vis absorption spectroscopy of **FAzS**.

2.3.8. 1-(4-(perfluorooctyl)phenyl)-2-(4-(4-vinylbenzyloxy)phenyl)diazene (**FAzMeS**) の合成



(i) : C_8OH , K_2CO_3 , DMSO, 50 °C, 14 h.

還流冷却器を取り付けた 50 mL ニロナスフラスコに C_8OH (0.92 g, 1.50 mmol)、THF(14 mL)、 K_2CO_3 (0.52 g, 3.75 mmol)を入れ、室温で 30 分攪拌した。4-(chloromethyl)styrene (0.92 g, 3.60 mmol)の DMSO 溶液(6 mL)を加え、50 °C で 14 時間攪拌した。TLC によって反応の進行を確認し、酢酸エチルで抽出し、食塩水で洗浄、乾燥、濾過、濃縮した。ジクロロメタンを展開溶媒に用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、黄色固体を得た。

収量 0.17 g(0.23 mmol) 収率 15.5%

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.93 (d, $J = 8.56$ Hz, 2H, i), 7.79 (m, 2H, h), 7.70 (d, $J = 8.52$ Hz, 2H, d), 7.35 (d, $J = 8.12$ Hz, 2H, j), 7.23 (d, $J = 9.00$ Hz, 2H, e), 6.89 (d, $J = 8.40$ Hz, 2H, g), 6,68 (dd, $J_{trans} = 17.6$ Hz, $J_{cis} = 10.9$ Hz, 1H, c), 5.70 (d, $J_{trans} = 17.6$ Hz, 1H, b), 5.20 (d, $J_{cis} = 10.9$ Hz, 1H, a), 4.06 (s, 2H, f).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 168.7 (g), 157.6 (k), 157.2 (j), 136.4 (b), 128.9 (h), 126.7 (m), 126.5 (e), 123.7 (i), 122.6 (l), 116.3 (h), 116.0 (c), 113.6 (a), 36.3 (f).

$^1\text{H-NMR}$: Fig. 2-16. $^{13}\text{C-NMR}$: Fig.2-17.

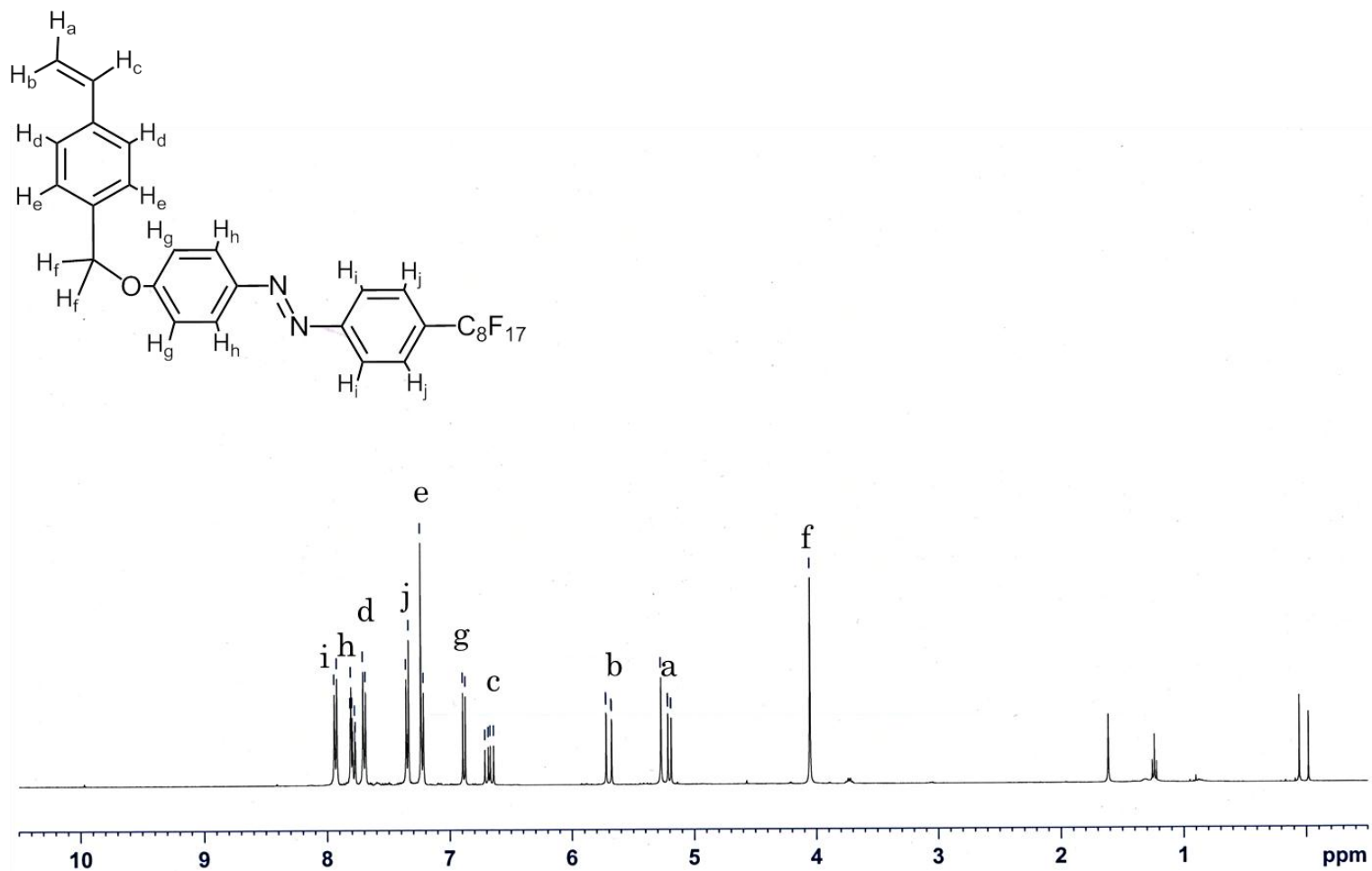


Fig.2-16. ¹H-NMR spectrum of FAzMeS.

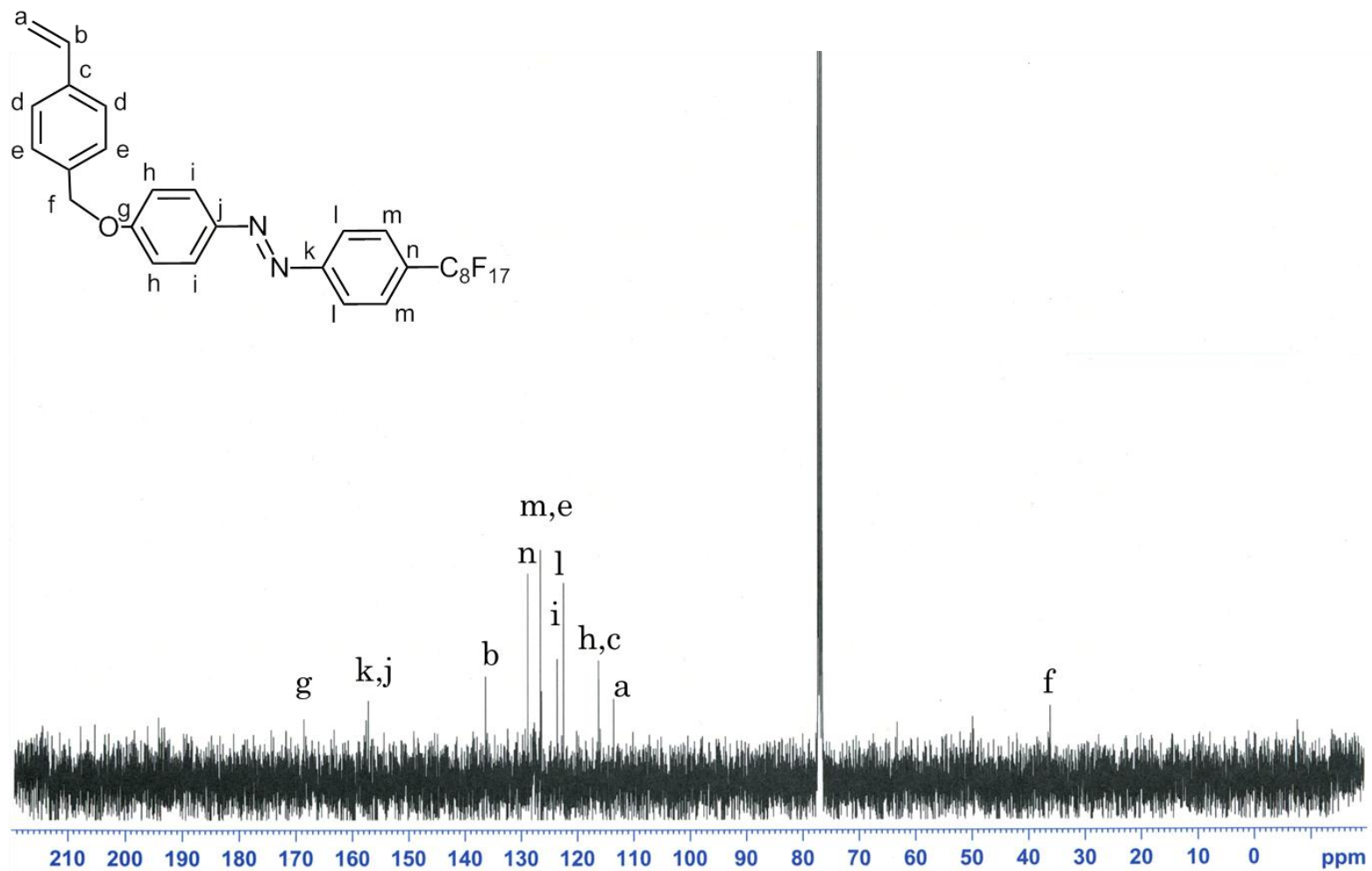


Fig.2-17. ^{13}C -NMR spectrum of FAzMeS.

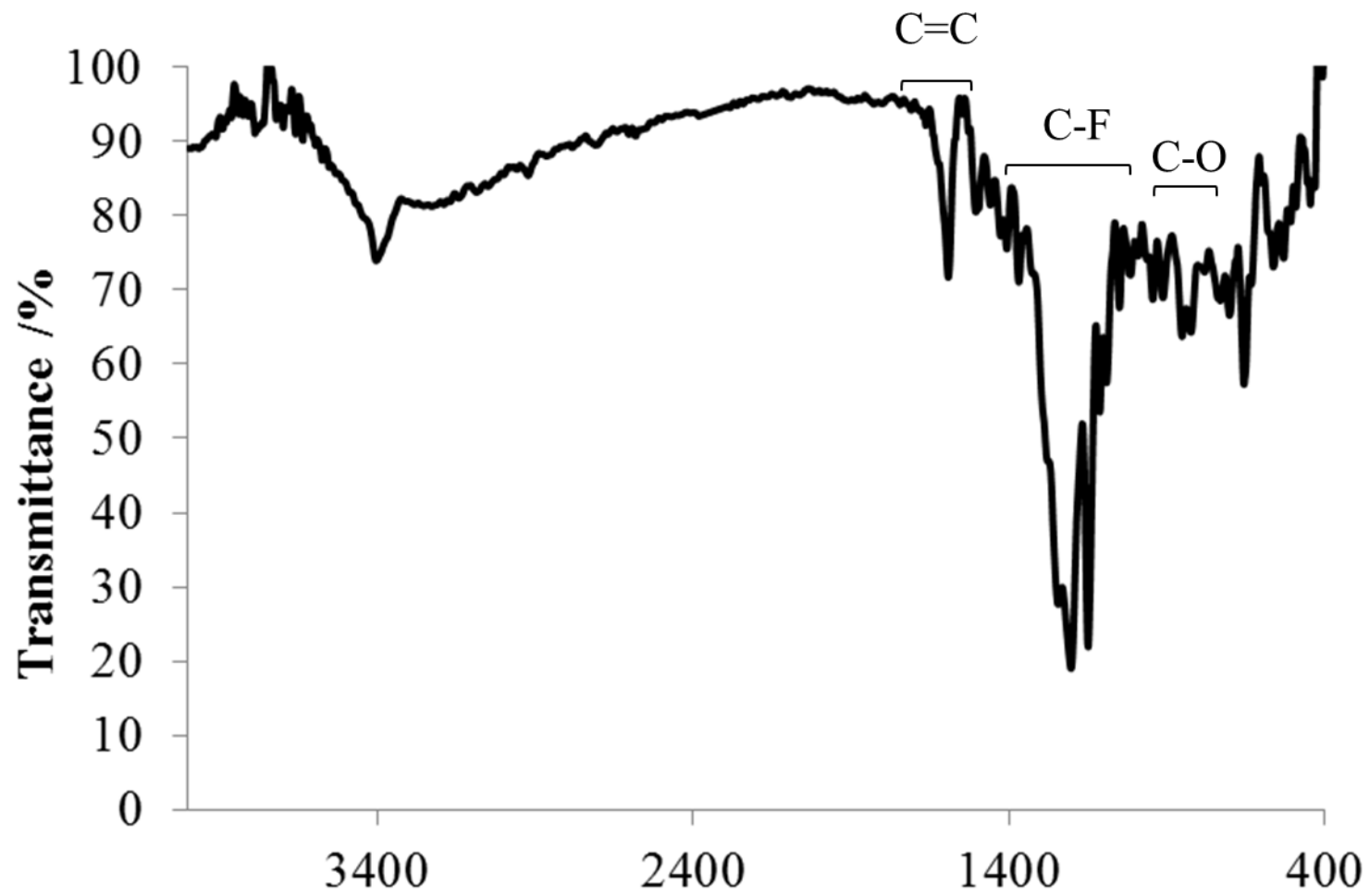


Fig.2-18. IR spectrum of FAzMeS.

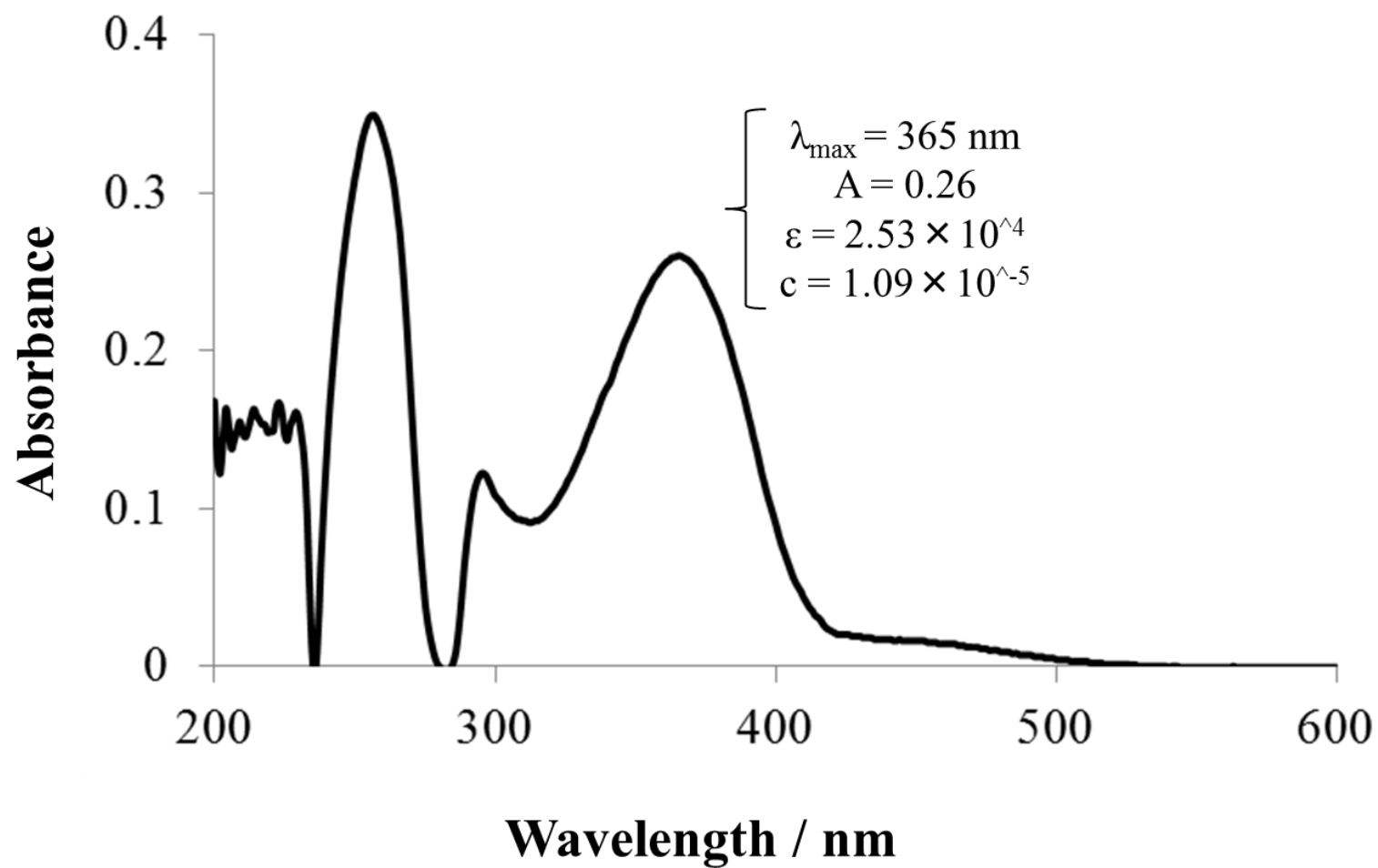
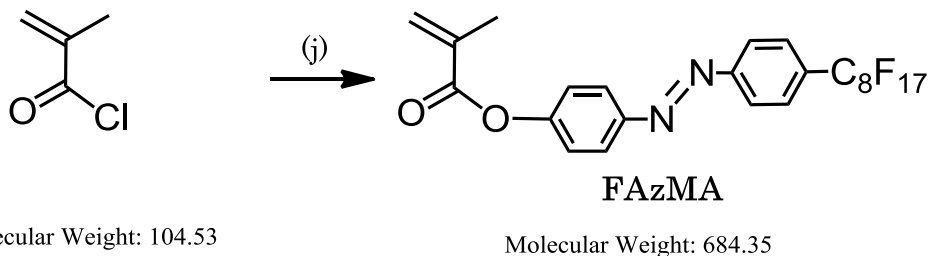


Fig.2-19. UV-vis absorption spectroscopy of FAzMeS.

2.3.9. 4-((4-(perfluorooctyl)phenyl)diazenyl)phenyl methacrylate (**FAzMA**) の合成



Molecular Weight: 104.53

(j): **C₈OH**, dry-THF, TEA, r.t., overnight.

20 mL 二口ナスフラスコに **C₈OH**(0.45 g, 0.73 mmol)、dry-THF(5 mL)、TEA (0.23 mL, 1.65 mmol)をとり、methacryloyl chloride(0.11 mL, 1.10 mmol)の THF 溶液(3mL)を 0 °Cで滴下した後、室温で一晩攪拌した。溶液を濾過し、濾液を飽和食塩水、重曹水で洗浄後、乾燥、濾過、濃縮を行った。ジクロロメタンを展開溶媒に用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製を行い、橙色固体である **FAzMA** を得た。

収量 0.32 g(0.47 mmol) 収率 64.6%

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.00-7.98 (m, 4H, Ar), 7.74 (d, *J* = 8.60 Hz, 2H, Ar), 7.29 (d, *J* = 8.60 Hz, 2H, Ar), 6.38 (s, 1H, CH₂=C), 5.79 (s, 1H, CH₂=C), 2.07 (s, 3H, =C-CH₃) .

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO) δ 162.6 (d), 153.7 (e), 150.0 (h,i), 137.7 (b), 135.6 (l), 127.8 (k), 127.7 (a), 126.5 (g), 125.3 (j), 124.5 (f), 18.4(c).

¹H-NMR : Fig.2-20. ¹³C-NMR : Fig.2-21.

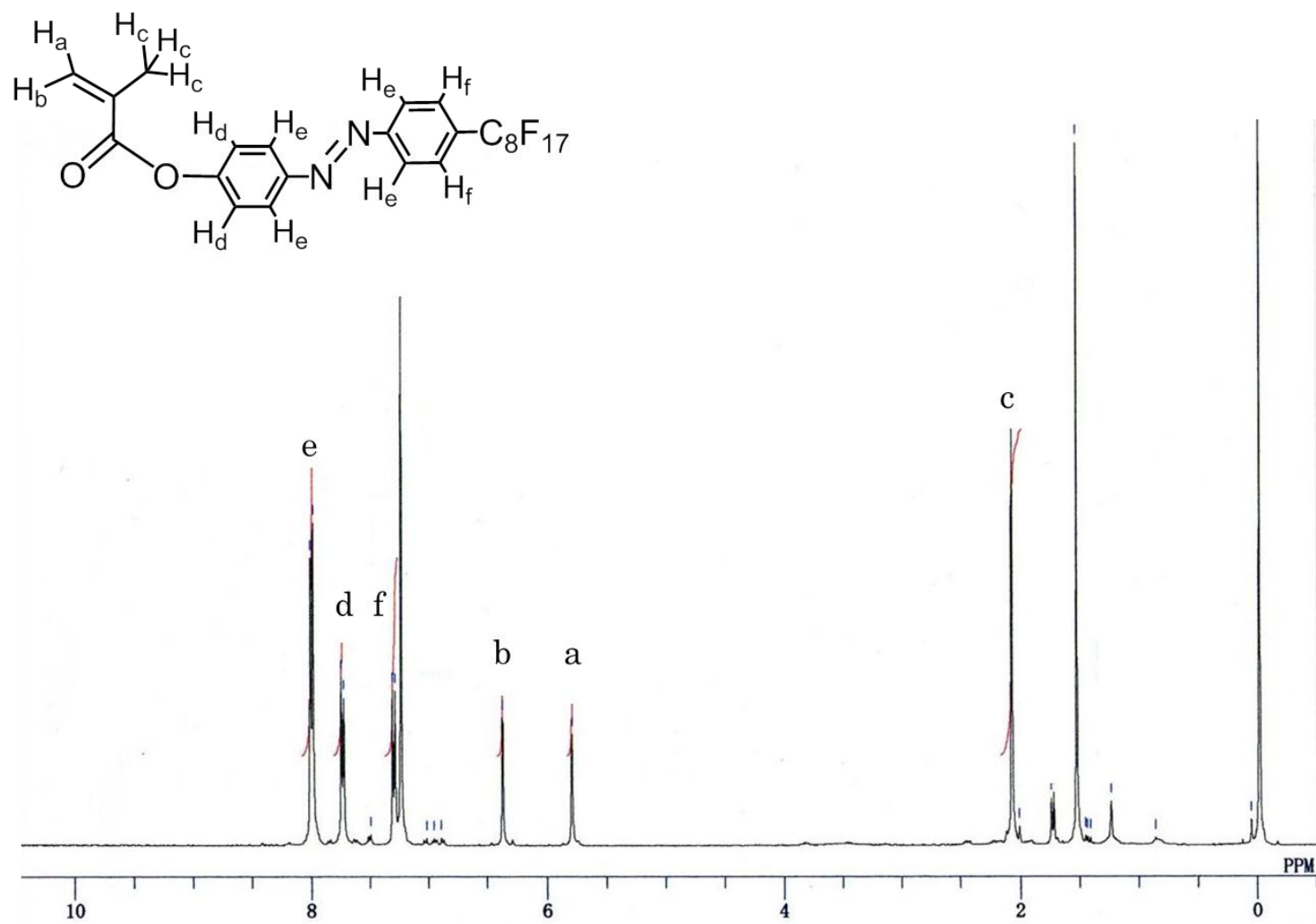


Fig.2-20. ¹H-NMR spectrum of FAzMA.

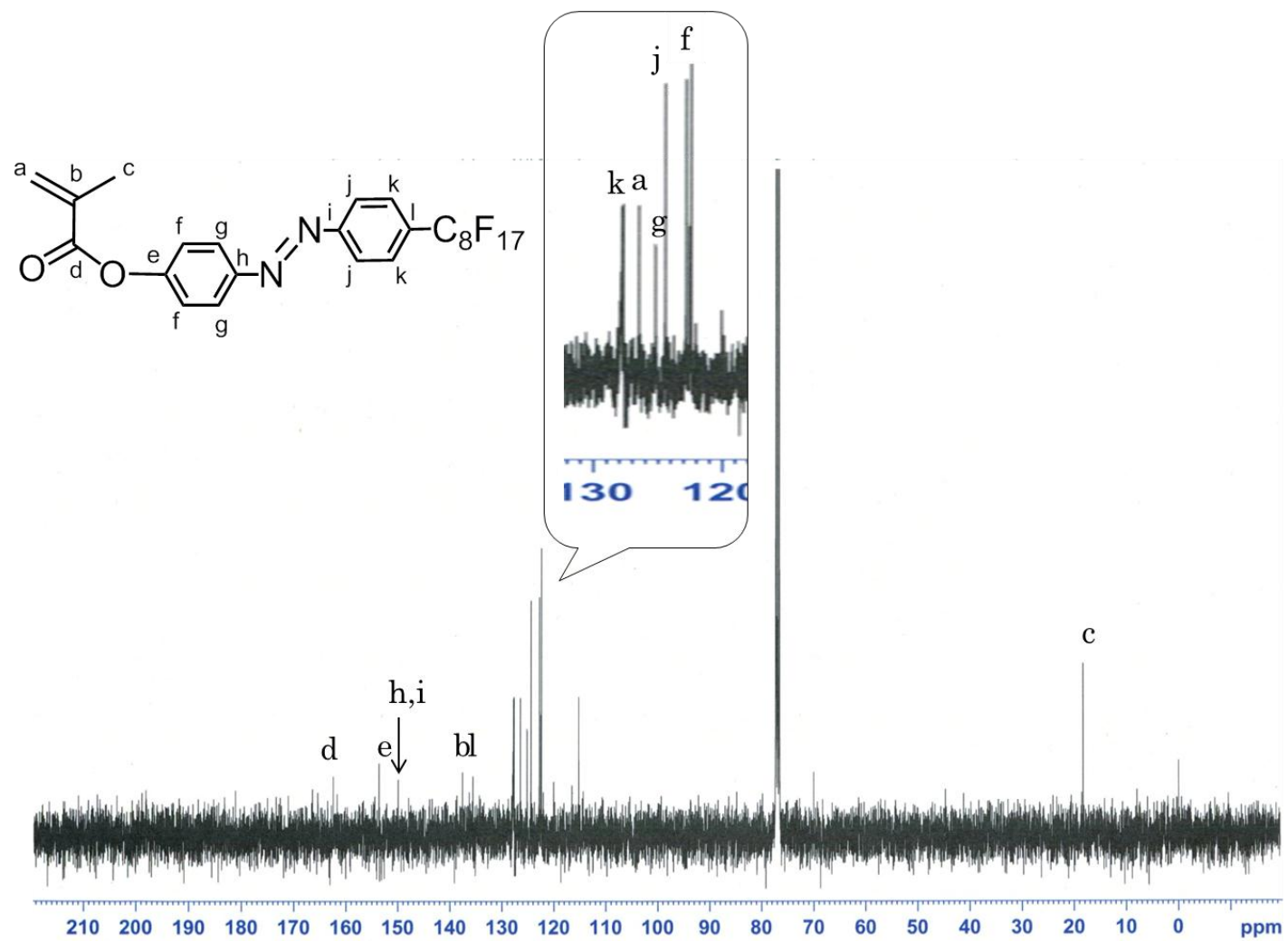


Fig.2-21. ^{13}C -NMR spectrum of FAzMA.

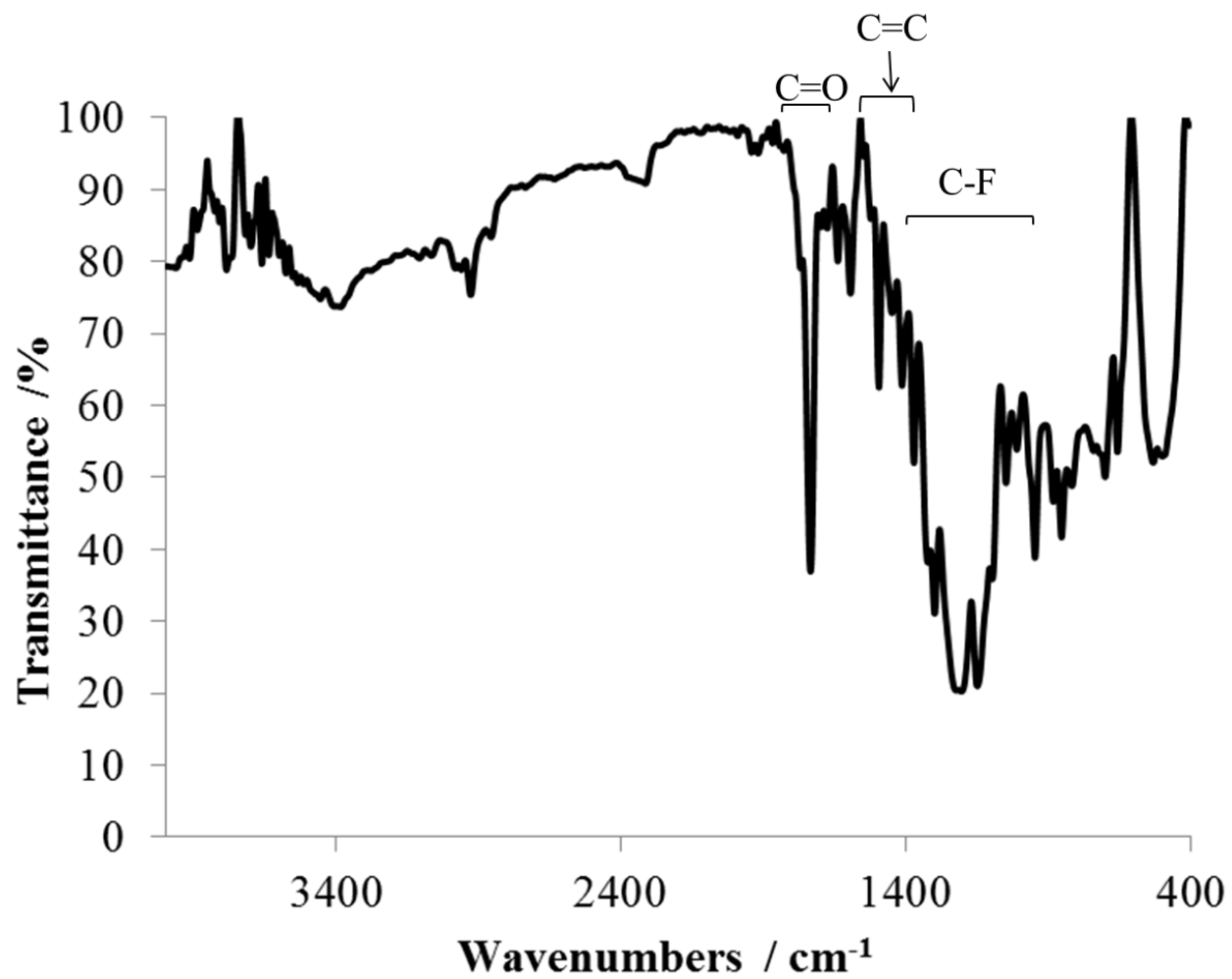


Fig.2-22. IR spectrum of FAzMA.

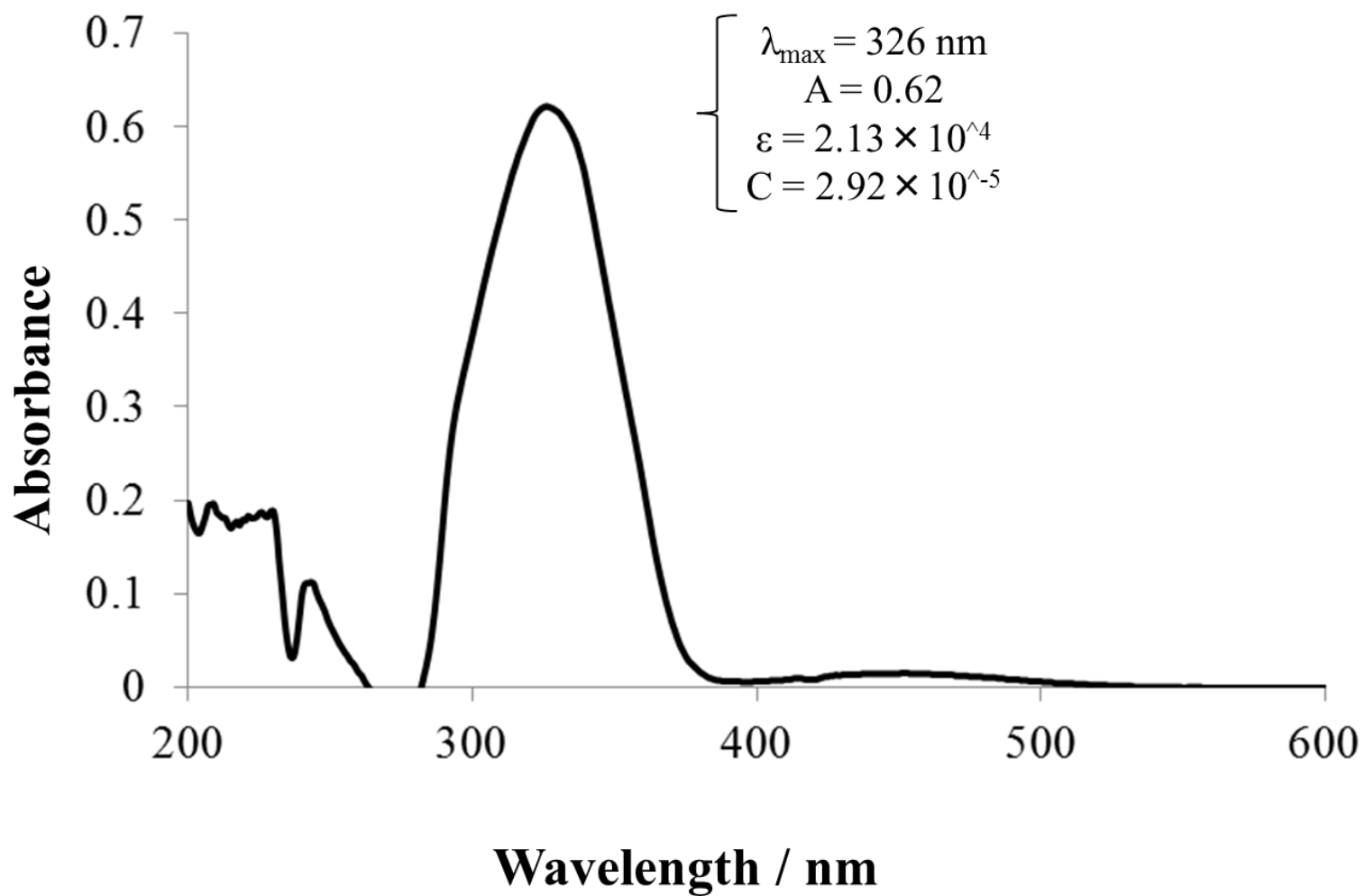


Fig.2-23. UV-vis absorption spectroscopy of FAzMA.

第3章 結果と考察

3.1. はじめに

パーフルオロアルキル(Rf)基は、表面自由エネルギーが低く、はっ水・はっ油性を示すことから、ポリマーフィルム表面の改質剤として数多くの研究がなされてきた。今までに側鎖に Rf 基を有するホモポリマーやブロックコポリマーのように比較的フッ素含有量が高いポリマーにおいて、Rf 基部分がフィルム最表面に高濃度で濃縮することが報告されている。

これに加え、フッ素の含有率の少ないポリマー、具体的には鎖末端にわずかに数個 Rf 基が導入されたポリマーにおいてもフィルム最表面には Rf 基が高い割合で存在していることがわかってきた。鎖末端に Rf 基がわずか 1 個導入されたポリマーであっても、フィルム最表面に Rf 基が濃縮し、フィルム表面にはっ水・はっ油性を与える。詳細を見てみると、XPS により求めた最表面におけるフッ素原子の存在率から、1 個の Rf 基だけではフィルム表面を完全に覆うには不十分であることが示された。そこで、Rf 基の表面濃縮を向上させるために、鎖末端に 2 ～32 個の Rf 基を有するポリマーの合成が行なわれた。これらのポリマーフィルムは、いずれの場合も低表面自由エネルギー成分である Rf 基がフィルム表面に濃縮していた。しかしながら、分子間の立体反発のために、Rf 基の配向は起きておらず、期待されたほどのはっ水・はっ油性は示さないことがわかった。従って、フッ素含有率に加え、Rf 基の配向制御が重要である。しかし、これまでに Rf 基の配向制御に成功した例は少なく、本研究で注目した Rf 化アゾ基含有ポリマーに大いに興味を持たれる。

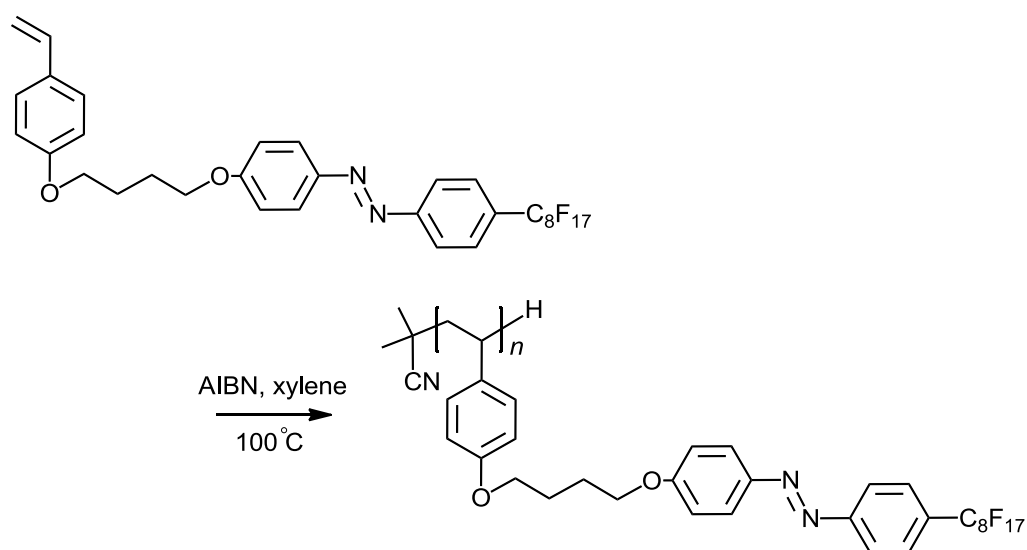
以上の点をふまえ、本章では、前章までに合成した Rf 化アゾベンゼンを有するビニルモノマーである **FAzS**、**FAzMeS**、**FAzMA** のラジカル重合によっ

て Rf 化アゾベンゼンを持つポリマーの合成を試みた。ラジカル重合には典型的な開始剤である AIBN を用いたもの、リビングラジカル重合の一種であるニトロキシドを介したラジカル重合(NMP)の中でも BPO-TEMPO タイプの開始剤を用いたもの、BlocBuilder MA を開始剤としたもの、これら 3 種の重合を行なった。

また、得られたポリマーフィルムの接触角測定を行い、Rf 基の配向に対するアゾベンゼンの影響について検討する。Rf 基の導入数が少なくても、アゾベンゼンのスタッキングによる Rf 基の強い表面濃縮が見られることが期待される。

3.2. FAzS の単独重合

はじめに、合成した新規モノマー**FAzS** のラジカル重合性を確認するために、典型的なラジカル重合条件の一つである開始剤 AIBN を用い、xylene 中 100 °C で **FAzS** の重合を行った。



二口ナスフラスコに **FAzS** 0.63 mmol (0.50 g), AIBN 0.63 mmol (0.10 g), xylene 10 mL を量りとり、20 分間窒素バブリングした。**FAzS** が xylene に完全には溶解しなかったが、80 °C で 30 分間攪拌した。しかし、モノマーが溶解しなかったため 100 °C に温度を上げ、6 時間反応を行なった。TLC では反応の進行が、見られなかったためさらに AIBN 0.63 mmol(0.10 g)を加え、4 時間加熱攪拌した。放冷後、xylene 可溶部と不溶部をろ別し、可溶部の xylene を減圧留去したところ、橙色固体を 0.21g 得た。得られた固体の GPC カーブを Fig3-1、¹H-NMR スペクトルを Fig.3-2 に示した。

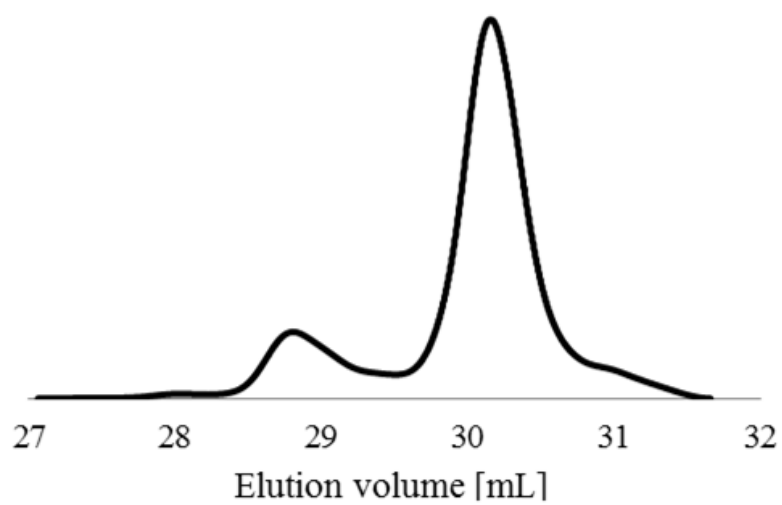


Fig.3-1. GPC curve of **PFAzS**.

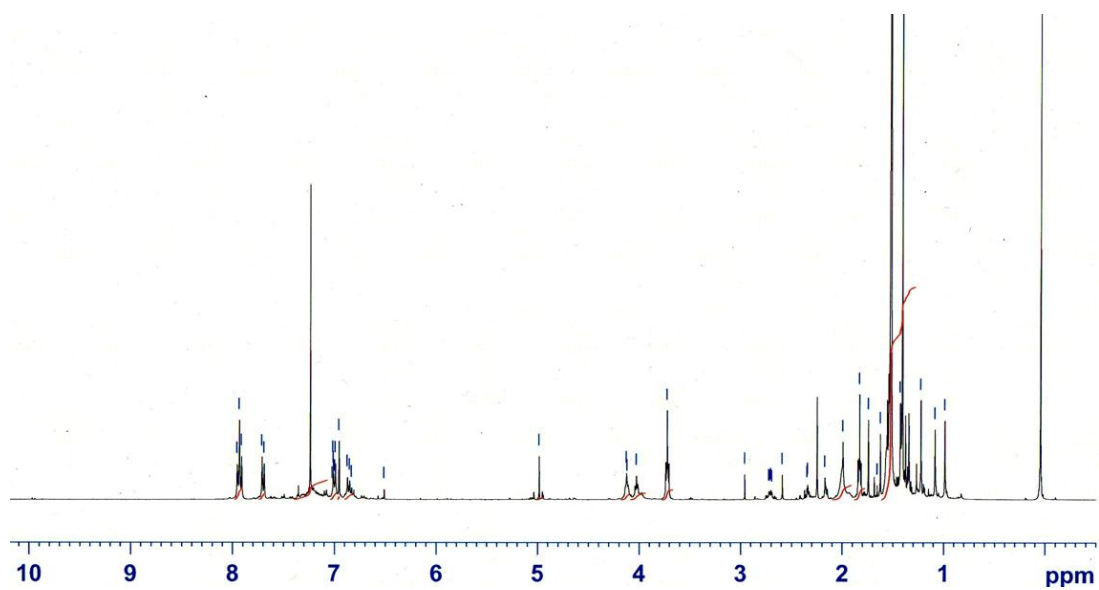


Fig.3-2. ¹H-NMR spectrum of **PFAzS**.

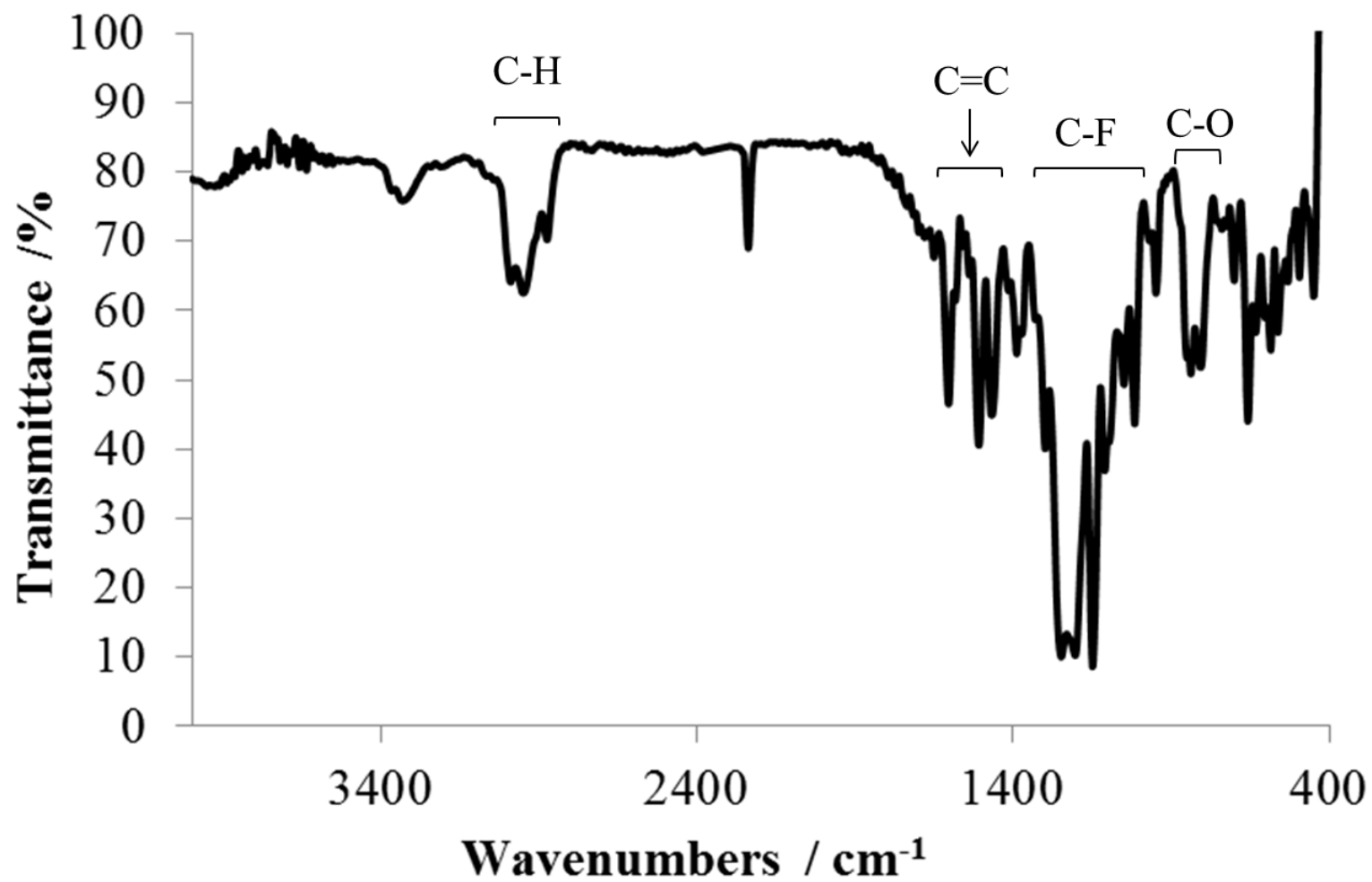


Fig.3-3. IR spectrum of PFAzS.

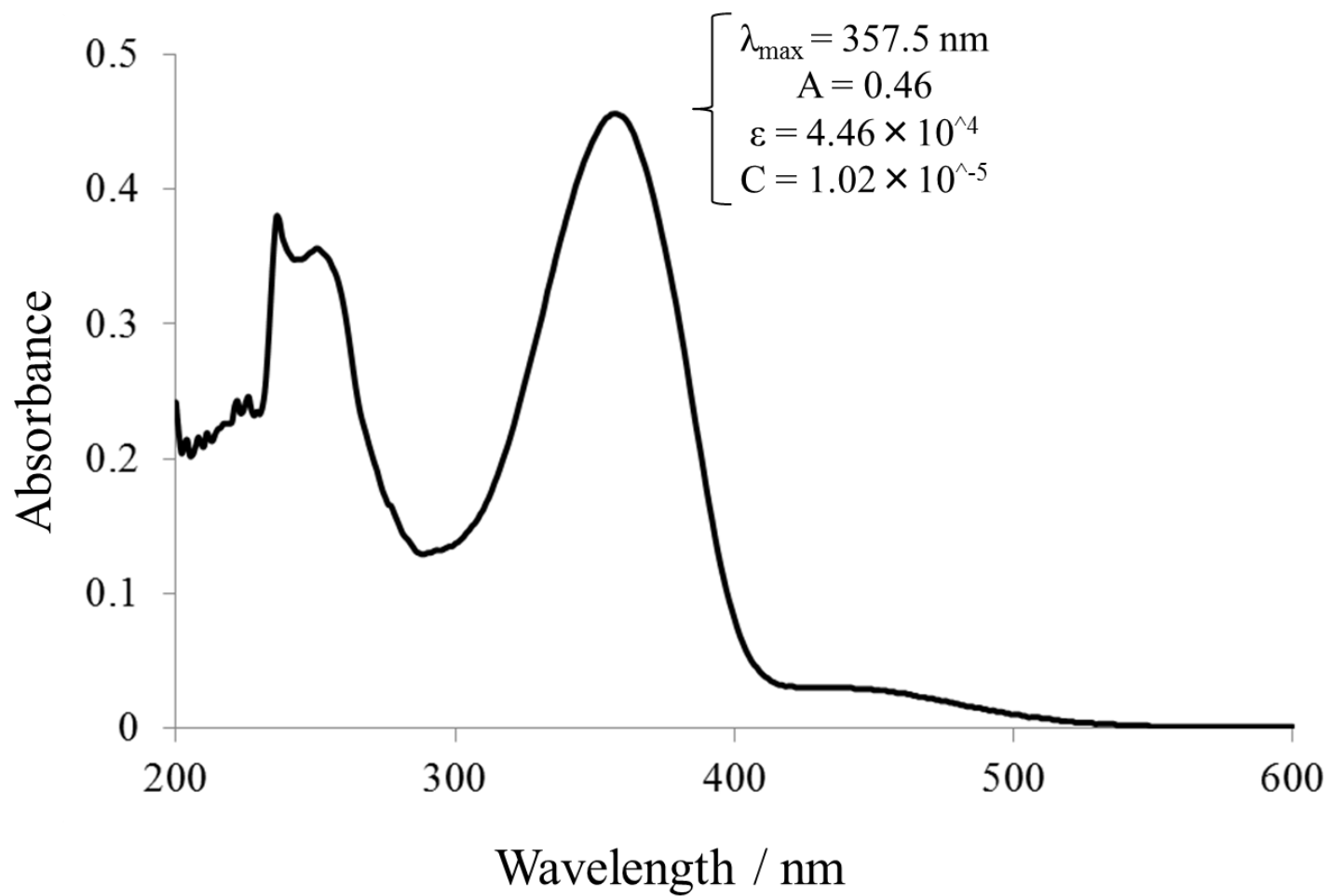


Fig.3-4. UV-vis absorption spectroscopy of PFAzS.

GPC 測定から求めた相対分子量で、 $M_n = 3500, 2200, 1200$ の 3 つのピークが確認されたことから生成物はポリマーであることがわかった。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルより 5 - 6 ppm に見られるビニル基由来のピークが消失し、新たにポリマー主鎖のメチレンに起因する 1.4 - 1.6 ppm のシグナルが観察されたことから、ビニル重合の進行が確認された。また、1.7 ppm 付近に見られる開始剤 AIBN 由来の CH_3 基を基準とし、ポリマー側鎖のフェニル基とのシグナル強度比から、**FAzS** は平均 5 量体重合しており、分子量は $M_n = 3950$ であることが確認された(Fig.3-5)。期待したほど重合度が上がらなかったのは、オリゴマーに加え、モノマー自身の溶解性が低いためである。以上の結果より新規モノマーである **FAzS** のラジカル重合性が示唆された。

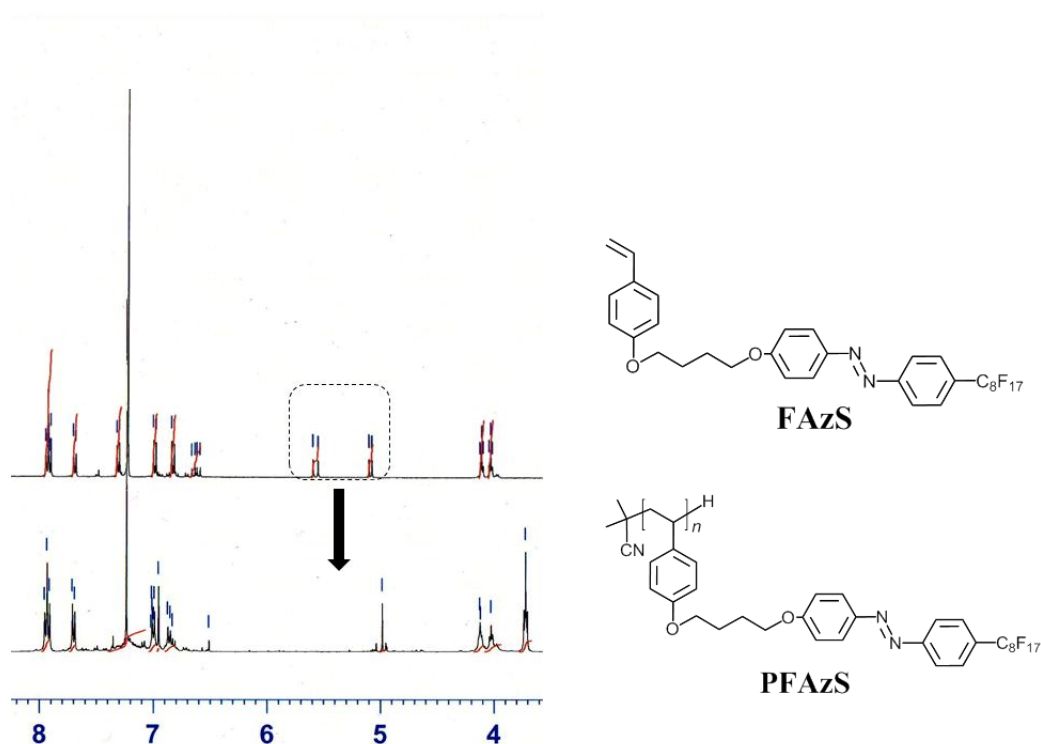


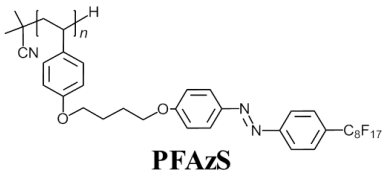
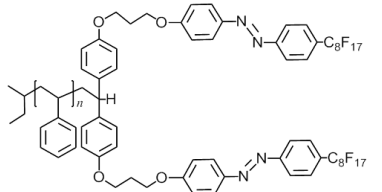
Fig.3-5. $^1\text{H-NMR}$ spectra of **FAzS** and **PFazS**.

3.3. **PFaZS** フィルムの表面特性

3.2 で得られたポリマー(**PFaZS**)を製膜し、水、およびドデカンを用いた接触角測定を行なった。結果を Table 3-1 に示す。

比較のために過去に本研究室で合成された鎖末端に Rf 化アゾベンゼンを 2 つ有するポリスチレン **PS(PhAzoRf)₂** フィルムの値も合わせて示す。

Table 3-1 Contact angles of *n*-dodecane and water droplets

polymer	condition	contact angle (deg)	
		<i>n</i> -dodecane	water
 <p style="text-align: center;">PFaZS</p>	as-cast	70.9	107.3
 <p style="text-align: center;">PS(PhAzoRf)₂</p>	as-cast	59.8	107.6

今回合成した **PFaZS** のポリマーフィルムにおけるドデカンの接触角は、70.9 ° と非常に高い値を示した。この値は過去に本研究室で合成されたポリマー鎖末端に 2 つの Rf 化アゾベンゼンを持つポリスチレン **PS(PhAzoRf)₂** のドデカンの接触角 59.8 ° と比較しても 10 ° 以上も高い値である。これは、**PFaZS** が単独重合であるためポリマー鎖中に占めるフッ素の割合が 41 wt% と高くフッ素の特性が良く表れたことが考えられる。それに加え、アゾベンゼン基によって Rf 基が高度に配列することで CF₃ 基がフィルム最表面を効率よく覆っているためである(Fig.3-6)。

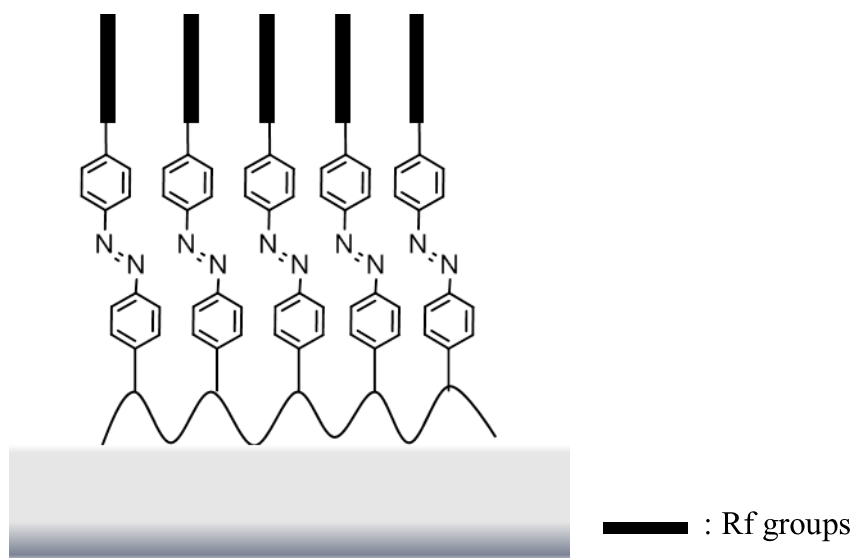


Fig.3-6. Possibility of surface configuration.

3.4. ブロック共重合

FAzS の単独重合を行なったが、**FAzS** の溶解性が低いことから極めて重合速度が遅く、重合は期待したほど進行しなかった。そこで、溶解性の良いモノマーである **FAzMeS** と **FAzMA** を用いて、スチレンとのブロック共重合を試みた。マクロ開始剤となるポリスチレンの合成は、**NMP** の典型的な開始剤である **BPO**、**TEMPO**(Fig.3-7, **a**)系、またはアクリル酸系、アクリルアミド系、1,3-ジエン系モノマーにも用いることができる新しいタイプの開始剤である **BlocBuilder MA**(Fig.3-7, **b**)を使用し、スチレンのバルク重合法を用いた。そして、得られたポリスチレンをマクロ開始剤とし、キシレン中で含フッ素モノマーのラジカル重合を行なった。以下に詳細を示す。

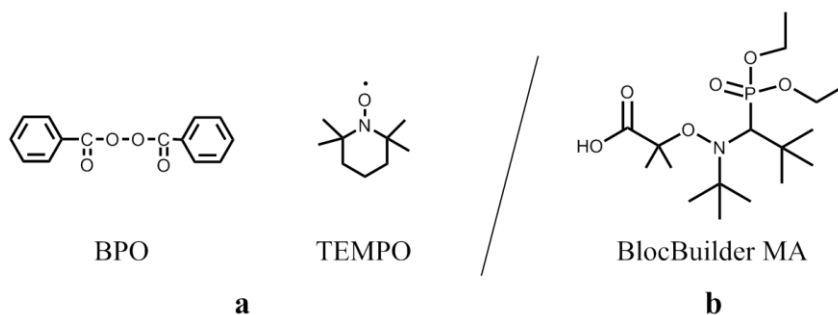


Fig.3-7. Structure of initiator.

(1) マクロ開始剤の合成

・ BPO-TEMPO タイプ

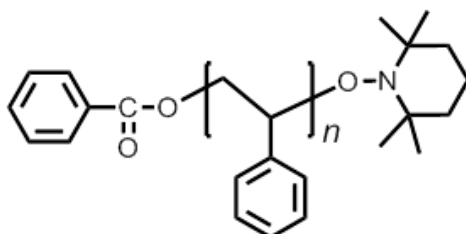


Fig.3-8. Structure of BPO-TEMPO type polystyrene macroinitiator.

20 mL 二口ナスフラスコにスチレン、**TEMPO** を入れ、30 分間窒素バブリー

ングし、溶存酸素を取り除いた後、BPOを加えた。反応容器をオイルバスにつけ、BPOを分解し、ラジカル活性種を発生させるために95℃で1時間攪拌した。続いて130℃に温度を上げ、所定の時間重合を行なった。重合溶液を大過剰のMeOHに注ぎ、ポリマーを沈殿させた。その後、得られたポリマーをTHFに溶解させ、大量のMeOHへの再沈殿操作を2回繰り返して、風乾した。得られたポリスチレンマクロ開始剤の解析結果をTable 3-2に示す。反応時間の違いから、分子量の異なる2種類のポリスチレンマクロ開始剤を合成した。

Table 3-2 Synthesis of TEMPO type macroinitiator

	styrene (mmol)	TEMPO (mmol)	BPO (mmol)	time (h)	M_n (GPC)	M_w/M_n
MA-1	85.7	0.26	0.19	6.0	13000	1.32
MA-3	62.7	0.18	0.14	8.0	20000	1.35

・ BlocBuilder MA タイプ

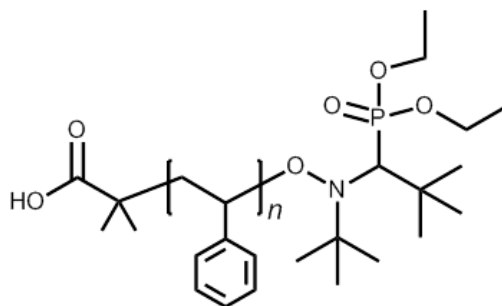


Fig.3-9. Structure of BlocBuilder MA type polystyrene macroinitiator.

20 mL ニロナスフラスコにスチレン、BlocBuilder MA を入れ、30 分間窒素バブリングした後、120℃で5時間重合した。重合溶液を大過剰のMeOHに注ぎ、ポリマーを沈殿させた。その後、得られたポリマーをTHFに溶解させ、

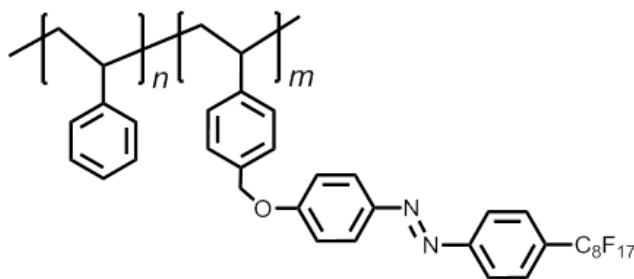
大量の MeOH への再沈殿操作を 2 回繰り返して、風乾した。得られたポリスチレンマクロ開始剤の解析結果を Table 3-3 に示す。設計通りの分子量($M_n = 20000$)を持つマクロ開始剤の合成に成功した。また、分子量分布は $M_w/M_n = 1.19$ と狭い値を示した。

Table 3-3 Synthesis of BlocBuilder MA type macroinitiator

	styrene (mmol)	BlocBuilder MA (mmol)	time (h)	M_n (GPC)	M_w/M_n
MA-9	40.0	0.20	5.0	20000	1.19

(2) ブロック共重合

・ FAzMeS のブロック共重合



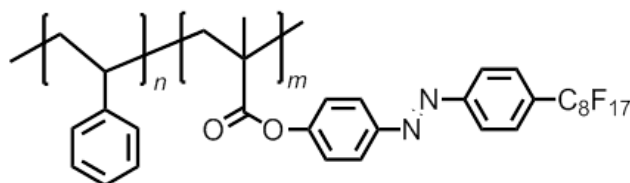
20 mL 二口ナスフラスコに **FAzMeS**、キシレンを入れ攪拌し、モノマーがすべて溶解したことを確認したのちマクロ開始剤(MA-3 または MA-9)とキシレンを加え、30 分間窒素バブリングし、溶存酸素をよく取り除いた。反応温度を 130 °C とし、1 時間ごとにサンプリングを行い、run 1 では TLC、run 2 では NMR によって反応の進行を追跡した。

Table 3-4 Polymerization of **FAzMeS** with polystyrene macroinitiator

run	macroinitiator		FAzMeS (mmol)	xylene (mL)	reaction time (h)
	MA-3 (mmol)	MA-9 (mmol)			
1	0.025	-	0.18	9.0	6.0
2	-	0.025	0.20	8.0	5.0

run 1 では、6 時間重合したが 1 時間ごとのサンプリングでは TLC のスポットに変化が見られなかった。run 2 ではサンプリングした試料を 15 分程度のポンプアップで溶媒を除去し、NMR によって **FAzMeS** 由来の二重結合の有無を確認した。5 時間加熱攪拌をしたが、二重結合の積分比に変化は見られなかった。いずれの場合もブロック共重合は進行していない。今後、スチレンをモノマーとして共存させた条件での重合を検討したい。

・ **FAzMA** のブロック共重合

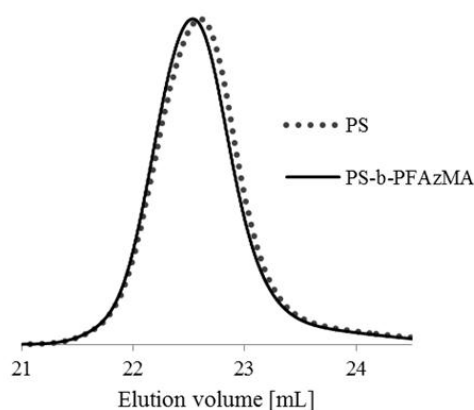


20 mL 二口ナスフラスコに **FAzMA**、キシレンを入れ、モノマーがすべて溶解し、均一な溶液になったことを確認した後、マクロ開始剤(MA-1 または MA-9)とキシレンを加えた。30 分間窒素バブリングし溶存酸素を除去した後、130 °C で所定時間重合した。1 時間ごとにサンプリングを行い、GPC によって反応の進行を確認した。

Table 3-5 Polymerization of **FAzMA** with polystyrene macroinitiator

run	macroinitiator		FAzMA (mmol)	styrene (mmol)	xylene (mL)	reaction time (h)	$M_n \times 10^{-4}$		M_w/M_n
	MA-1	MA-9					target	GPC	
	(mmol)	(mmol)							
1	0.08	-	0.29	-	8.0	3.0	1.6	1.4	1.2
2	-	0.03	0.18	-	8.0	6.0	2.5	2.2	1.2
3	-	0.03	0.18	0.02	6.0	8.5	2.5	2.0	1.1

run 1 では、GPC カーブのピークシフトが確認された(Fig.3-10)。高分子量体側に $M_n = 1500$ 相当シフトしており、**FAzMA** が $M_n = 684.4$ であることから平均 2 分子のモノマーが付加したと考えている。一方、NMR 測定から求めた **FAzMA** の導入数は平均 0.5 分子であった。いずれの測定によっても期待したほどブロック共重合は進行していないことがわかった。

Fig.3-10. GPC curves of PS macroinitiator and **PS-*b*-PFAzMA**.

しかし、数量体ではあるが **FAzMA** ユニットがポリスチレンに導入されたことを確認したため、製膜し、表面物性を評価した。水とドデカンの接触角測定の結果を Table 3-6 に示す。

Table 3-6 Contact angle of water and *n*-dodecane droplets

condition	contact angle (deg)	
	<i>n</i> -dodecane	water
Annealing	20.0	94.3

PS-*b*-PFAzMA フィルムの水、ドデカンの接触角の値はそれぞれ 94.3 °、20.0 ° であった。ホモポリスチレンの水、ドデカンの接触角がそれぞれ 90 °、0 ° であることから、フッ素の導入によるはっ水・はっ油性の向上が示唆された。ただし、前述の **PFAzS** フィルムのような明確なはっ水・はっ油性は示されていない。

run 2 では、MMA 系のモノマーにも有効であるとされている **BlocBuilder MA** を開始剤に用いて重合を行なった。GPC カーブを Fig.3-11 に示す。

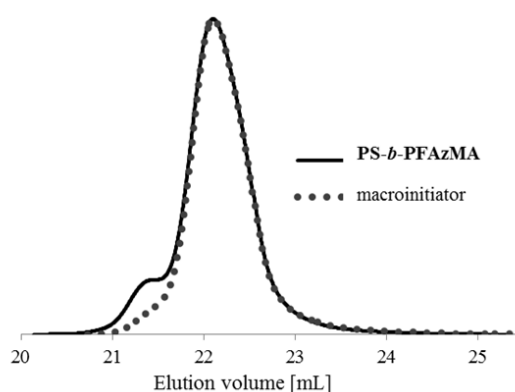


Fig.3-11. GPC curves of PS macroinitiator and **PS-*b*-PFAzMA**.

二峰性のピークが得られた。マクロ開始剤のピークとブロック共重合体のメインピークはほとんど形が変化せず重合が進行していないことがわかった。また、メインのピーク ($M_n = 22000$) に対して、高分子量体に見られるピークは $M_n = 52000$ であった。メインのピークと比べ、約 2 倍の分子量を持つことからラジカル重合の停止反応 (Fig.3-12) のひとつである再結合が起きたのではないかと推測している。

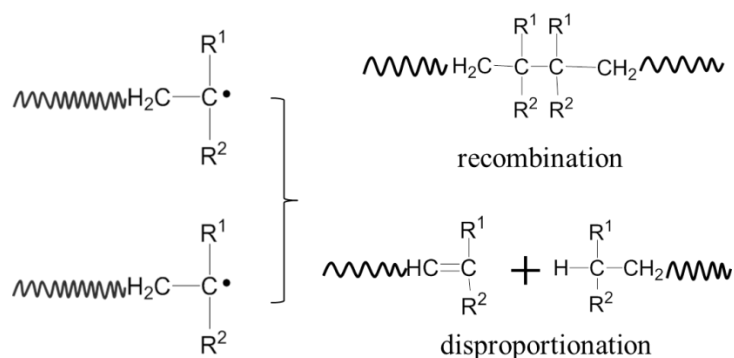


Fig.3-12. Chain termination reaction of radical polymerization.

以上のように run 2 ではほとんど重合は進行しなかった。過去の文献²⁰で少量のスチレンを重合系内に加えることで重合が進行しやすくなるという研究が紹介されている。そこで、文献を参照して run 3 ではモノマーに対して 10 mol%の少量のスチレンを加えて重合を行なった。その結果を Fig.3-13 に示す。

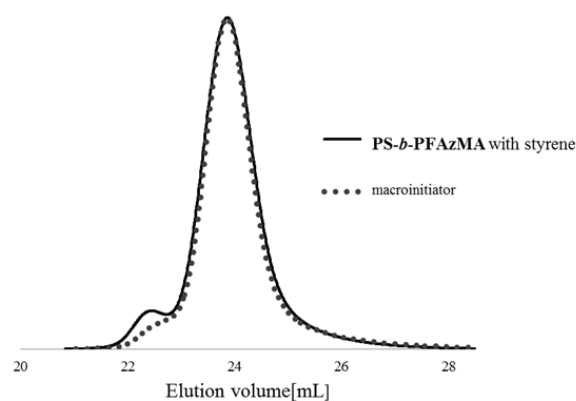


Fig.3-13. GPC curves of PS macroinitiator and **PS-*b*-PFAzMA** with 10 mol% of styrene.

二峰性の GPC カーブを得た。少量の styrene を加えたが期待した効果は見られず、run 2 と同様に全く重合は進行していなかった。このことから、BlocBuilder MA を開始剤に用いる重合において MMA の重合は可能とされているが、今回のような MMA 誘導体の重合は困難であると結論付けた。

3.5. まとめ

本研究では、まず **Rf** 基とアゾベンゼンを側鎖に持つ 3 種類の新規ビニルモノマー(**Fig.3-14**)を合成し、ラジカル重合挙動について検討した。いずれのモノマーも低表面自由エネルギー成分であるパーフルオロアルキル(**Rf**)基をフィルム最表面に効率よく配向させるために、剛直でスタッキングしやすいユニットとしてアゾベンゼンを用いた分子設計を行なった。**FAzS** は難溶性であったがキシレン中 **AIBN** を用いたラジカル重合が進行し、ポリマー(**PFaZS**)が生成した。**PFaZS** を製膜し、接触角測定を行なったところ、過去に本研究室で合成された類似の構造を持つポリマーの中で最も高いはっ水・はっ油性を示した。これは、**PFaZS** がホモポリマーであるためポリマー鎖中に占めるフッ素の割合が 41 wt% と高いことから、はっ水・はっ油性が良く発現したことに加え、アゾベンゼン基によって **Rf** 基が高度に配列することで最も表面自由エネルギーが低い末端 CF_3 基がフィルム最表面を効率よく覆っているためである。

このようにアゾベンゼンユニットを用いた分子設計が優れていることが示されたが、**FAzS** の難溶性のため期待したほど重合度は上がらなかった。そこで、溶解性の良い **FAzMeS** と **FAzMA** を用いて、ポリスチレンとのブロック共重合を行なった。**FAzMeS** は全く重合が進行しなかった。一方で、**FAzMA** は数量体ではあるが導入が確認された。今後、重合度を向上させるためにさらなる重合条件の検討を行いたいと考えている。

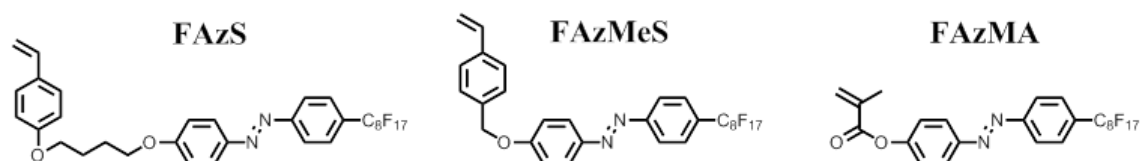


Fig.3-14. Structure of novel vinyl monomers.

第4章 総括

第1章ではリビングラジカル重合や含フッ素ポリマーに関する報告を背景とし、本研究の位置付けを行った。

第2章では実験および測定方法について述べた。

第3章では第2章で合成した Rf 化アゾベンゼンを有するモノマー **FAzS**、**FAzMeS**、**FAzMA** のラジカル重合を行い、Rf 化アゾベンゼンを有するポリマーの合成を試みるとともに、その重合挙動について考察を行った。

FAzS は溶解性が低く、重合度は期待したほど上がらなかった。しかし、**PFazS** のポリマーフィルムのドデカンでの接触角測定において、 70.9° と非常に高い値を示したことから Rf 化アゾベンゼンの導入によるはっ水・はっ油性表面の構築が示された。上記の結果を踏まえて、溶解性の高い **FAzMeS**、**FAzMA** のブロック共重合を試みた。**FAzMeS** は全く重合が進行しなかったものの、**FAzMA** においては、数量体の導入が GPC 測定と NMR 測定の解析結果から確認された。

第4章では本研究をまとめた。

参考文献

- 1) M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 2987.
- 2) G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Polymer Bulletin*, **1982**, *6*, 589.
- 3) O. Lagrille, N. R. Cameron, P. A. Lovell, R. Blanchard, *J Polym Sci Part A : Polym Chem*, **2006**, *6*, 1926.
- 4) D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, C. J. Hawker, *J Am Chem Soc*, **1999**, *121*, 3904.
- 5) D. Benoit, S. Grimaldi, S. Robin, J. P. Finet, P. Tordo, *J Am Chem Soc*, **2000**, *122*, 5929.
- 6) H. Yokoyama, K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, K. Sugiyama, A. Hirao, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 939-945.
- 7) K. Sugiyama, H. Yokoyama, A. Hirao, *Japanese Journal of Polymer Science and Technology*, **2007**, *64*, 665-675.
- 8) G. E. Molau, *Block Polymers*, **1970**, Plenum Press, New York.
- 9) L. Li, T. Nemoto, K. Sugiyama, H. Yokoyama, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 4746-4755.
- 10) H. Yokoyama, K. Sugiyama, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 10516-10522.
- 11) K. Bandyopadhyay, E. Tan, L. Ho, S. Bundick, S. M. Baker, A. Niemi, *Langmuir*, **2006**, *22*, 4978-4984.
- 12) EI-Shehawy AA, H. Yokoyama, K. Sugiyama, A. Hirao, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 8285-99.
- 13) P. Lacroix-Desmazes, P. Andre, J. M. DeSimone, A. V. Ruzette, B. Boutevin, *J Polym Sci Part A : Polym Chem*, **2004**, *42*, 3537.
- 14) L. Andruzzi, E. Chiellini, G. Galli, X. F. Li, S. H. Kang, *J Mater Chem*, **2002**, *12*,

1684.

15) H. Koshima, N. Ojima, H. Uchimoto, *J Am Chem Soc*, **2009**, *131*, 6890.

16) H. S. Lim, J. T. Han, D. Kwak, M. Jin, K. Cho, *J Am Chem Soc*, **2006**, *128*, 14459.

17) 蔵重 麻純, 杉山 賢次, 法政大学 卒業論文, **2010**.

18) 野呂 拓也, 杉山 賢次, 法政大学 卒業論文, **2011**.

19) N. Yoshino, S. Asano, Y. Kondo, M. Abe, *J. Jpn. Oil. Chem. Soc.*, **1996**, *45*, 171.

20) I. C. Wienhofer, H. Luftmann, A. Studer, *Macromolecules*, **2011**, *44*, 2510-2523.