

シンナモイル基を有する含フッ素ポリマー フィルム表面の安定化

山田, 真也 / YAMADA, Shinya

(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

シナモイル基を有する含フッ素ポリマーフィルム
表面の安定化

STABILIZATION OF FLUOROPOLYMER FILM SURFACE WITH
CINNAMOYL 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 高分子化学研究室

11R2141 山田真也

目次

第1章 序論	1
第2章 実験	17
2.1. はじめに	17
2.2. 試薬及び溶媒の精製	25
2.3. 測定	28
2.4. フィルムの調整および表面処理	30
2.5. ポリマー鎖末端への導入官能基の合成	31
2.6. アニオン重合	60
2.7. 高分子反応	78
第3章 結果と考察	106
3.1. はじめに	106
3.2. ポリマーフィルム表面での光二量化反応	108
3.3. ポリマーフィルムの表面構造解析	118
3.4. まとめ	146
第4章 結言	149

第1章 序論

含フッ素ポリマーは 1938 年の Plunkett らによる polytetrafluoroethylene(PTFE) の発見以来、非常に盛んに研究が行われており、熱的、化学的安定性に加え、撥水・撥油性や非粘着性、低屈折性を利用した各種コーティング材や光学材料が現代社会において広範囲に利用されている。含フッ素ポリマーの材料特性は、安定な C-F 結合による耐熱・耐薬品性と、低分子間力による非粘着性や撥水・撥油性に分類される。耐熱・耐薬品性を活かした材料には、PTFE やその共重合体を中心としたフッ素含有率の高い主鎖型のポリマーを用いることが必要であるのに対し、非粘着性や撥水・撥油性が主として求められるコーティング分野においては、必ずしもフッ素が高含有率である必要はなく、表面改質剤として様々な種類のポリマーが用いられている。

この表面改質剤としての特色は、テフロンオリゴマーであるパーフルオロアルキル基(Rf 基： C_nF_{2n+1})を有するポリマーにおいても現れる。特に $n = 6 - 10$ の Rf 基は表面自由エネルギーが低いため、他成分と分離し、特に材料表面に濃縮する性質がある。これによって Rf 基を含む材料表面は非粘着性や撥水・撥油性を示すこととなる。含 Rf 基ポリマーは大きく 2 つに分けられ、ひとつめは側鎖に Rf 基を有するポリマーであり、ポリメタクリル酸エステル類(RfMA)とそれらの共重合体がラジカル重合法¹やアニオン重合法²⁻³によって合成され、ポリマーフィルム⁴の表面解析が行われている。ふたつめは、ポリマー鎖末端のみに Rf 基を導入した末端 Rf 基化ポリマーである。Rf 基を含むセグメントはその特性から低溶解性であるため、Rf 基の体積分率が小さい末端 Rf 基化ポリマーは前者と比べ、主鎖ポリマーに依存し、通常は溶解性の高いポリマーが得られる。末端 Rf 基化ポリマーの合成例はそれほど多くないが、高い溶解性を示すと共に、側鎖に Rf 基を有するポリマーと同様に高い撥水・撥油性を示すため、非常に高い注目を集めている。このような背景から本研究では、末端 Rf 基化ポリマーを用

いた撥水・撥油性フィルム表面の構築に焦点をあて議論する。

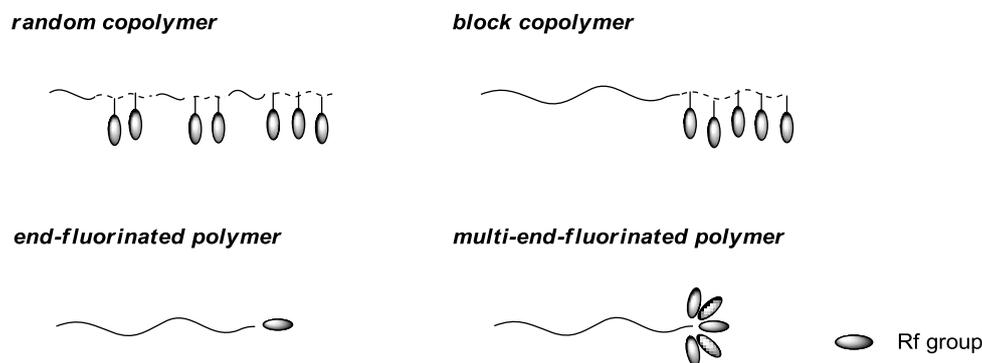


Fig. 1.1. Chemical structures of various polymers containing Rf groups.

鎖末端 Rf 基化ポリマーの合成法についてしてみると、ポリマー鎖末端への Rf 基の導入は開始剤法、停止剤法、官能基変換法のいずれかを用いて行われている。開始剤法は Rf 基を有する開始剤を用いてモノマーを重合する方法であり、Rf 基を有する過酸化物を開始剤とした acrylic acid のラジカル重合⁴や Rf 基を有するハロゲン化アルキルを開始剤とした methyl methacrylate (MMA) の原子移動ラジカル重合(ATRP)が報告されている(Fig. 1.2.)⁵⁻⁷。さらに、Rf 基を有する trifluoromethane sulfonic acid 1-ethylperfluorocetyl ester を開始剤とした 2-methyl-2-oxazoline の開環カチオン重合による合成も行われている⁸。しかしながら、開始剤の溶解性や反応性に制約が多く、適用できるモノマーの範囲は狭い。

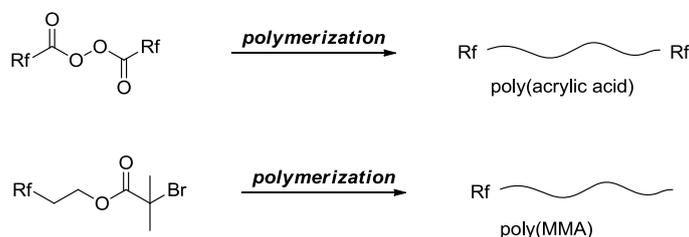


Fig. 1.2. Synthesis of end-fluorinated polymers obtained by polymerization with a initiator containing Rf group.

停止剤法はアニオン重合によって生成したリビングポリマーと Rf 基を有する求電子試薬を反応させ、鎖末端に Rf 基を導入する方法である。例えば、

N,N-dimethylacrylamide のリビングポリマーと Rf 基を含む酸クロライドとの反応により、鎖末端に Rf 基を有する polyacrylamide の合成や、Rf 基を有するシリルクロライドと styrene、butadiene、isoprene などの炭化水素系モノマーのリビングポリマーとの反応による鎖末端に Rf 基を有するポリマーの合成報告がある⁹。さらに、Rf 基を有するハロゲン化アルキルを用いることにより、親水性の poly(HEMA) などポリメタクリル酸エステル鎖末端への Rf 基の導入も行われている (Fig. 1.3.)¹⁰。

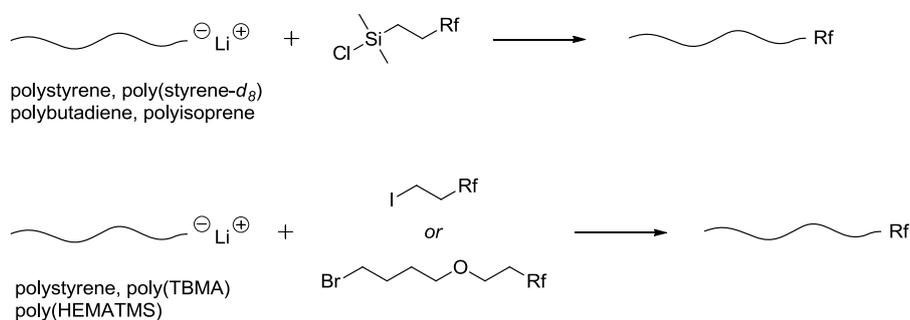


Fig. 1.3. Synthesis of end-fluorinated polymers obtained by termination method.

官能基変換法はポリマー鎖末端に導入された反応点を変換することによって末端 Rf 基化ポリマーを合成する方法である。PS、polybutadiene、polyisoprene 等の炭化水素系ポリマーやポリメタクリル酸エステル、PEG の鎖末端に導入されたヒドロキシ基と Rf 基を有する酸塩化物やハロゲン化アルキルを定量的に反応させることで末端 Rf 基化ポリマーの合成が行われている (Fig. 1.4.)¹¹。

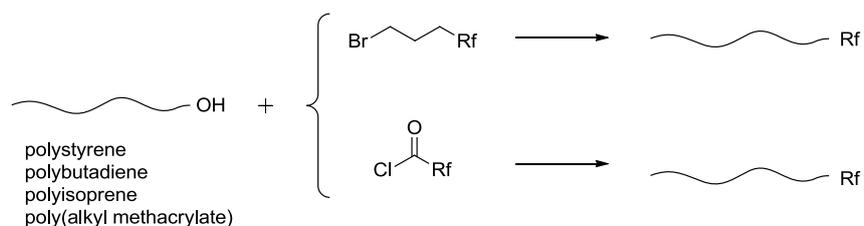


Fig. 1.4. Synthesis of end-fluorinated polymers by end functionalization reactions.

さらに、平尾らによって開発された繰り返し法と呼ばれる手法¹²と官能基変換法を用いることで、2-32 個の Rf 基を鎖末端に導入した PS の合成も報告もされている(Fig. 1.5.)¹¹。

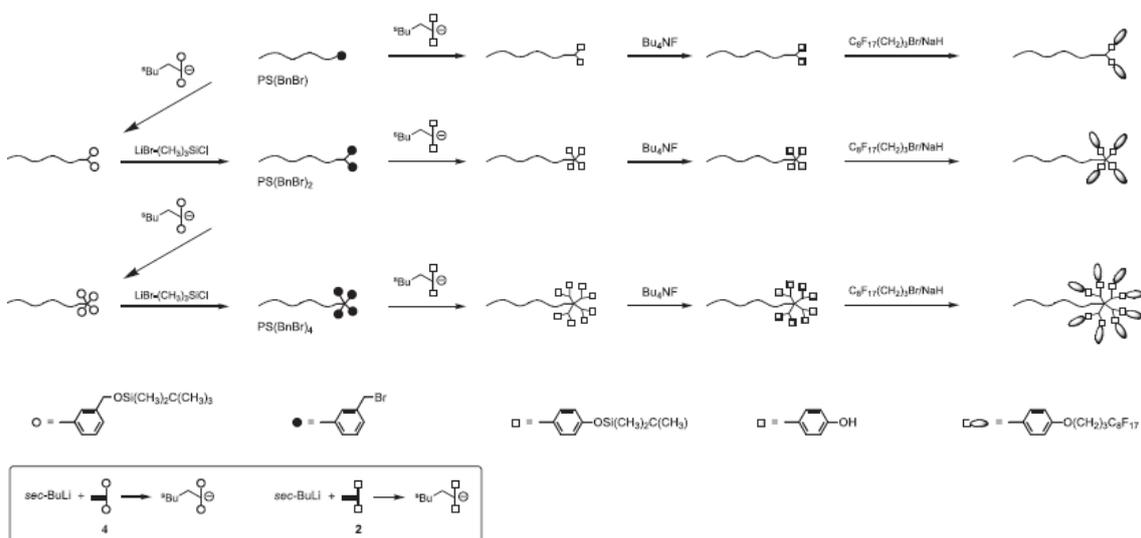


Fig. 1.5. Synthesis of multi-end-fluorinated polymers by iterative methodology and end functionalization reactions.

このような各種の方法で合成された末端 Rf 基化ポリマーのフィルム表面構造解析では非常に興味深い結果が得られている。鎖末端に Rf 基を有する PS フィルム表面の接触角測定、及び XPS 測定から、鎖末端に導入された Rf 基が体積分率でわずか数%であっても、単独重合体や共重合体の場合と同様に表面濃縮し、疎水的な表面が形成されることが報告されている¹³。例えば分子量 10,000 の PS 鎖末端に 1 つの Rf 基を導入するだけでポリマーフィルムの表面自由エネルギーが 40 mN m^{-1} から 20 mN m^{-1} と大きく低下し、PTFE の値に匹敵する結果が得られている¹⁴。さらに親水性である poly(HEMA)鎖末端への Rf 基の導入では、乾燥条件下において Rf 基、湿潤条件下において poly(HEMA)が表面に濃縮、外部環境変化によってフィルム表面の再構築が起こることが見いだされている¹⁰。

さらに 2-32 個の Rf 基を鎖末端に導入した PS のフィルム表面構造解析によって、末端に導入された Rf 基の数が物性や機能に及ぼす影響が明確に示された。同時に末端導入数にしてわずか 4 - 8 個の Rf 基の導入により表面濃縮は飽和すること、Rf 基と主鎖の間の結合や Rf 基が導入される形式(直鎖状、分岐状)の違いによってもフィルム表面の構造形成に大きな影響が現れることが見いだされている(Fig. 1.6.)¹¹。

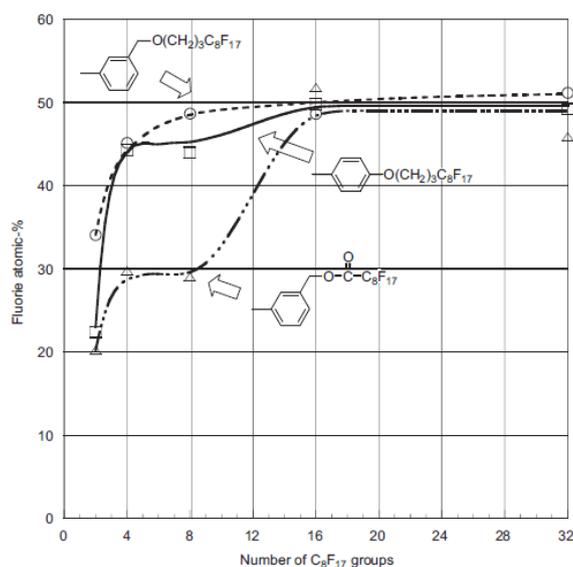


Fig. 1.6. Fluorine atoms ratio of the outermost surface of polystyrene films depending on the number of introduced Rf groups and structures.

これまで表面濃縮による含フッ素ポリマーフィルム表面の構造形成について述べたが、ポリマーフィルム表面が bulk と大きく異なった物性を示すことも報告されている。田中らはリビングアニオン重合で合成した単分散 PS に対して、走査粘弾性顕微鏡(SVM)及び水平力顕微鏡(LFM)を用いた測定を行い、フィルム表面の分子運動性が活性化していること、bulk に比べガラス転移温度が著しく低下していることを見出した¹⁵⁻¹⁷。

Fig. 1.7. に示すように全ての分子量範囲において表面ガラス転移温度(T_g^s)はバルクのガラス転移温度(T_g^b)よりも低く、顕著な分子量依存性を示しており、 $M_n < 40k$ 以下の PS フィルム表面では室温においてさえガラスーゴム転移状態またはゴム状態であると報告されている。

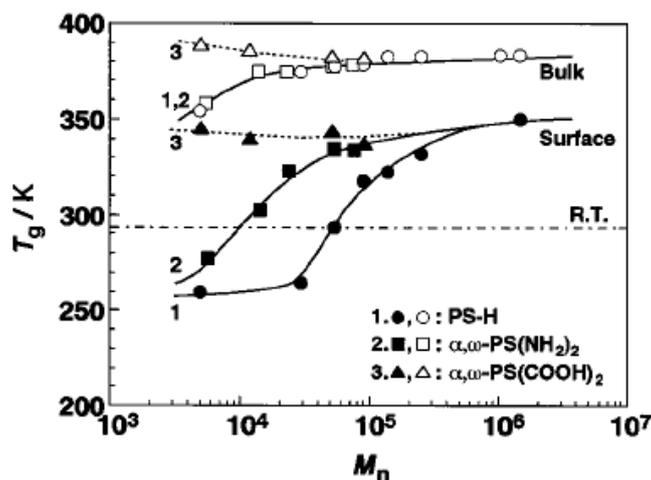


Fig. 1.7. M_n dependences of surface and bulk T_g for the PS films with various chain end groups.

リビングアニオン重合によって合成された PS フィルムの場合、開始剤残基である *sec*-Bu 基が表面濃縮する。表面濃縮した分子鎖末端は主鎖部分と比較して自由度が大きく、表面では過剰な自由体積を誘起し、それゆえ T_g^s は T_g^b よりも低く、顕著な分子量依存性を示したとことが考えられている。一方で $M_n > 10^6$ のポリマー領域では、分子鎖末端濃度が極めて低く無視できるにもかかわらず T_g^s は T_g^b よりも低い値となる。また、主鎖部と比べ表面自由エネルギーの高いアミノ基やカルボキシル基を両末端に導入した PS においても T_g^s はいずれも T_g^b よりも低い値となった (分子間水素結合を伴う末端カルボキシル基の場合、みかけの分子量の増加により他に比べ T_g^s が大きくなっている)。これらの結果からフィルム表面で観測される特異な分子運動性は末端官能基の表面濃度と密接に関係しているが、それだけでは説明しきれず自由表面に面する分子鎖の協同運動性の低下から生じていると推定されている。

このように、ポリマーフィルム表面が **bulk** と大きく異なった物性を持つため、末端 **Rf** 基化ポリマーにおいても、外部環境変化によりポリマーフィルム表面の構造が変化することが分かっている。例えば、分子量の小さい末端 **Rf** 基化 **PS** フィルムにおいて、撥油性の測定法である *n*-dodecane を用いた接触角測定を行った場合、接触角の値がわずかに数秒で低下する（ただし、低下後でもなお **PS** に比べ接触角の値は大きい）。分子量の小さい **PS** では T_g が室温以下でフィルム表面の分子運動性が高く、加えて **PS** が親油性であるため、**Rf** 基が表面に十分に濃縮していても、*n*-dodecane との接触によりフィルム最表面の構造が数 nm オーダーで変化するためだと考えられている。さらに *n*-dodecane への浸漬処理を行った場合、表面構造の変化はより顕著に引き起こされることが分かっている。

加えて鎖末端に **Rf** 基を有する親水性ポリマーでは、外部環境変化によって表面構造が変化し、フィルム表面の再構築が起こることを述べた。これは親水性ポリマーが室温以下の低い T_g を有し、ポリマー鎖の分子運動性が非常に高いために生じる興味深い現象である。しかしながら、撥水・撥油性の付与を目的とした表面改質剤の観点で見た場合、撥水性の著しい低下であるといえる。

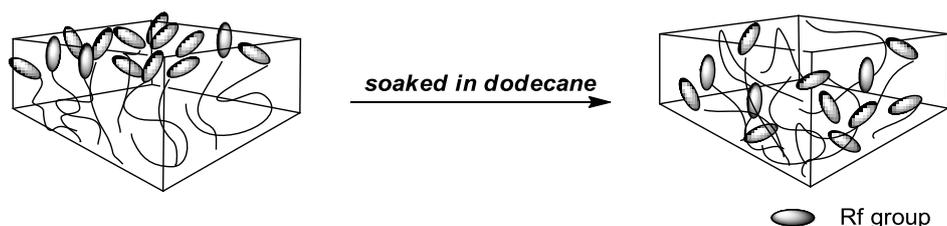


Fig. 1.8. Schematic illustration for structural change of the end-fluorinated polymer film surface.

このように、含フッ素ポリマーの撥水または撥油性の低下は、ポリマーフィルム表面の高い分子運動性により引き起こされる。このため表面改質剤として末端 **Rf** 基化ポリマーを用いる場合、ポリマーフィルム表面の分子運動性を制御することが求められる。

このような背景から本研究では、このような表面構造制御を行うために架橋基に着目した。Rf 基と同時に架橋基を導入したポリマーを合成後、架橋反応を用いてポリマー鎖の分子運動性を低下させることを考えた。さらに、Rf 基と架橋基の導入部位が近い場合、フィルム化した際、Rf 基の表面濃縮作用により架橋基も表面濃縮することが期待できる。この状態において架橋反応を行えば、低下させる分子運動性はフィルム表面のみに限定され、主鎖に用いるポリマーの **bulk** としての性質を変化させずに表面改質を行うことが出来ると考えられる。このため本研究では鎖末端に Rf 基と架橋基を同時に有するポリマーの合成を行うこととした。

ここで、ポリマー分子間で用いられる架橋基についてみると、熱エネルギーを利用する熱架橋基と光エネルギーを利用する光架橋基に分けられる。前者ではエポキシ基やイソシアネート基、アジド基^{18,19}が挙げられ、これらとアミノ基やヒドロキシ基、アルキン等の異なる官能基が反応し、架橋する。後者は光照射によって発生したラジカルにより二量化する benzophenone²⁰⁻²² や、 π 電子系が付加反応を起こして環を形成するシナモイル基²³⁻²⁶が挙げられ、これらは二量化反応により架橋する(Fig.1.9.)。

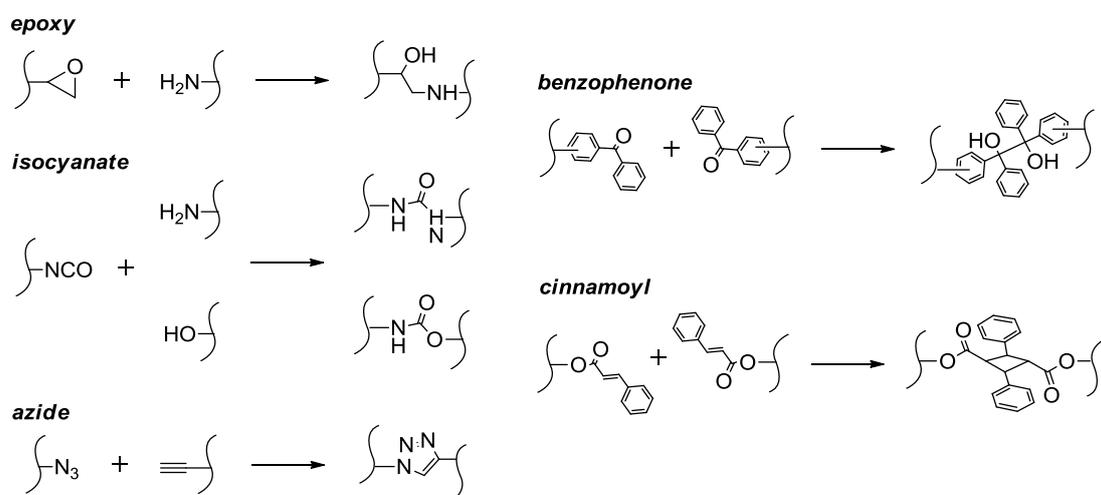


Fig. 1.9. The reaction with a crosslinking group.

このように多数のポリマー架橋基が存在する中、本研究では撥水・撥油性フィルム表面構造制御を目的としており、架橋基及び架橋反応後に生じる構造が表面特性に影響を及ぼさないことが望ましい。熱架橋基を用いる場合、ポリマー鎖中に撥水・撥油性を与える Rf 基と架橋基の他に、これらと反応する官能基を導入する必要がある。これに加え、架橋反応後における未反応のアミノ基やヒドロキシ基が撥水・撥油性に影響を及ぼすことが考えられる。

一方、光架橋基を用いた場合では二量化反応であるため、Rf 基とこれら架橋基の導入のみで表面構造の制御を行えると共に、ポリマーフィルムへの UV 照射という簡便な方法で架橋反応を引き起こすことが出来る。しかしながら、光架橋基においてもラジカルにより二量化する benzophenone では、生成したラジカルがポリマー主鎖に存在する芳香環等と副反応を引き起こす可能性がある。さらに、benzophenone はラジカル生成後ヒドロキシ基を生じるため、熱架橋基同様、撥水・撥油性に影響を及ぼすことが考えられる。シンナモイル基は、シクロブタン環の形成による二量化反応であり、副反応を伴わず、反応後においても極性基を生じない。このため表面近傍での架橋を行った場合においても、フィルム表面の撥水・撥油性への影響が少ないことが考えられる。

シンナモイル基を用いたポリマー鎖間の架橋は古くからおこなわれており、poly(vinylalcohol)にシンナモイル基を導入したポリマーがネガ型フォトレジストとしてプリント基板などに応用されている。また、シンナモイル基を側鎖に有するポリメタクリル酸エステル類(poly(CEMA))では、様々な種類の共重合体が合成されており、水溶液中でポリマーミセルを形成後、シンナモイル基の光架橋反応を用いてコア形成を行ったナノゲルやナノ粒子の合成が報告されている²⁷⁻³⁰。さらに、シリコン基板上へのシンナモイル基を有する自己組織化単分子膜(self-assembled monolayer ; SAM)の合成が行われおり、この SAM では UV 照射後、光二量化反応後生じるシクロブタン環の形成によって摩擦係数が減少するなどフィルム表面の物性が大きく変化することが報告されている(Fig. 1.10.)³¹。

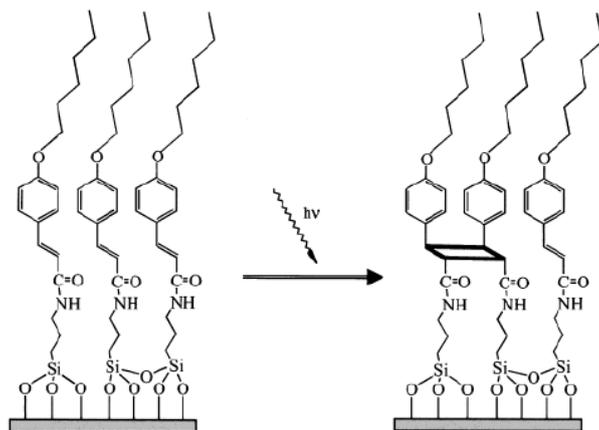


Fig. 1.10. Surface modification of silicon wafer with photodimerization reaction of cinnamoyl group.

このようにシナモイル基は溶液状態やフィルム等の固体状態を問わず、ポリマー鎖間の架橋反応を可能としている。加えて、上述したように架橋反応前後において撥水・撥油性に与える影響は小さいことが考えられる。このため本研究では、ポリマー鎖末端に導入する架橋基として光架橋基であるシナモイル基を選択した。鎖末端に Rf 基とシナモイル基を同時に有するポリマーを合成後、光架橋反応を用いてフィルム表面の分子運動性を抑制することで、安定的な撥水・撥油表面の構築を試みる。

次に Rf 基を導入するポリマーについて述べる。表面構造の制御について考える際、ポリマーフィルム表面の分子運動性、つまりはフィルム表面における T_g が非常に重要であり、 T_g が低いポリマーほどフィルム表面の動的変化が生じ易いと述べた。このため表面改質剤として用いるポリマーの選択は非常に重要であるといえる。このような点から本研究では、PS と poly(2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate) (PMEEMA) に着目した。PS はフィルム最表面のみの T_g が室温以下であり、かつ親油性表面を形成するため、末端 Rf 基化 PS フィルムでは撥油性の低下が生じる。一方、PMEEMA は bulk 状態における T_g が室温以下(-38 °C) であり分子運動性が高く、かつ親水性表面を形成することで知られている。このため、末端 Rf 基化 PMEEMA フィルムでは撥水性の著しい低下が生じること

が考えられる。このようにフィルム表面が全く異なる性質を示す2種類のポリマーを用い、安定的な撥水・撥油性表面の構築を検討することとした。

ここで本研究に用いる PMEEMA についてみる。poly[oligo(ethylene glycol) monomethyl ether methacrylate] (POEGMA) 類の一つである PMEEMA は側鎖にオリゴエチレングリコール鎖を有するため、 $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ という非常に低い T_g を有する。さらに、水中で下限臨界溶液温度(LCST)型相分離挙動を示す水溶性ポリマーとして知られている。LCST 型相分離は、現在最も詳細に検討されている刺激応答挙動であり、LCST を有する水溶性ポリマーは、ある温度を境にして低温側では水に溶解、高温側では脱水和して相分離を起こし、水に不溶となる特異的な性質を示す。また、Fig. 1.11.³² に示したように、水に不溶となると溶液が白く濁ることから、この温度は曇点と呼ばれる。

PMEEMA を含む POEGMA 類では、リビングアニオン重合法を用いた一次構造の明確なポリマーの合成が行われ、オリゴエチレングリコール鎖長に違いによって曇点が異なることが報告されている³³。さらに、RAFT 重合を用いた末端官能基化ポリマーの合成が行われており、鎖末端に導入された様々な官能基の曇点への影響が詳しく調べられている³⁴。

このように、PMEEMA は水溶液中で温度変化に応答し、水への溶解性が変化する特異的な性質を有する。このため温度応答性ポリマーとしてドラックデリバリーシステムなどのインテリジェント材料への応用が期待されている^{19,22,35-37}。

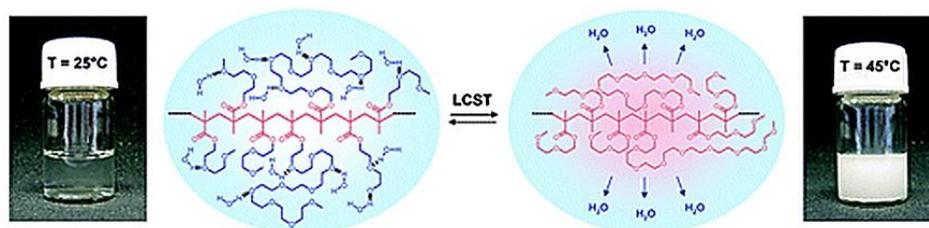


Fig. 1.11. Proposed mechanism for the temperature-induced phase transition of copolymers P(MEEMA-co-OEGMA) in aqueous solutions.

ここまで末端 Rf 基化ポリマーフィルムの表面特性および、表面構造制御について述べてきた。続いて本研究で用いる含フッ素ポリマーの合成法について述べる。ポリマーフィルムの表面構造解析の観点から見た場合、近年の分析機器の進歩に伴い表面近傍数～数十 Å の情報が得られるようになっているため、測定に用いるフィルムに関しては Rf 基の導入率のみならず、分子量や分子量分布といった一次構造の制御されたポリマーを用いることが望まれる。加えて、構造の明確なポリマーを用いることで、新たな知見が得られることも期待される。

リビングアニオン重合法は、その素反応が開始反応と成長反応のみで成り立ち、停止反応や連鎖移動反応がない理想的な重合系である。したがって、モノマーと開始剤のモル比に応じて分子量の制御が可能であること、多くの場合において分子量分布の狭いポリマーが得られることが特徴である。さらにリビングポリマーの鎖末端アニオンと様々な求電子試薬を反応させることで、一次構造が制御されかつ定量的に末端官能基化されたポリマーの合成を可能としており、フィルム表面の詳細な構造解析を行うことができる。このような点を踏まえ本研究では、末端に Rf 基とシナモイル基を同時に有するポリマーの合成法としてリビングアニオン重合法を用いることとした。

これまで述べた点を踏まえ、本研究ではリビングアニオン重合法と定量的な末端官能基化反応を用い、鎖末端に Rf 基とシナモイル基を同時に有する一次構造の明確な PS 及び PMEEMA の合成を行った。これらのポリマーフィルムでは Rf 基の表面濃縮作用によって同時に、Rf 基近傍に存在するシナモイル基の表面濃縮が期待できる。このポリマーフィルムに UV 照射を行うことで、シナモイル基の光二量化反応を用いポリマーフィルム表面の分子運動性を低下させ、Rf 基をポリマーフィルム表面に固定化することで、安定した撥水・撥油性表面の構築を目指した。

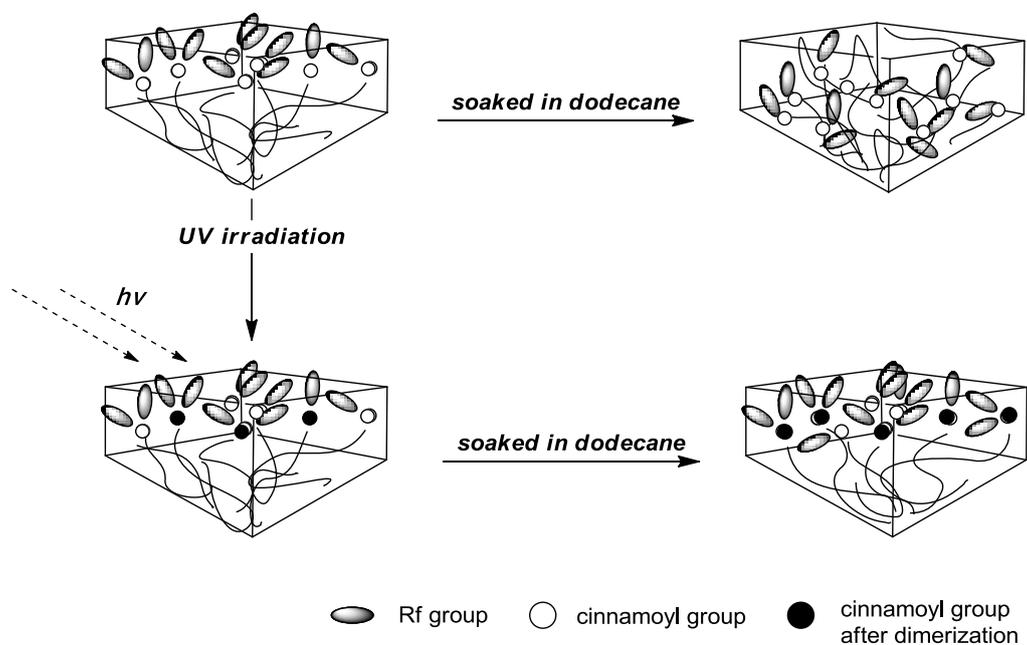


Fig. 1.12. Schematic illustration for stabilization of fluoropolymer film surface with cinnamoyl groups.

参考文献

- (1) Y. Katano, H. Tomono, and T. Nakajima., *Macromolecules*, **1994**, *27*, 2342.
- (2) H. Yokoyama, K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, K. Sugiyama, and A. Hirao, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 939.
- (3) H. Yokoyama, and K. Sugiyama, *Langmuir*, **2004**, *20*, 10001.
- (4) H. Sawada, Y. Minoshima and H. Nakajima, *J. Fluorine. Chem.*, **1993**, *65*, 169.
- (5) S. Perrier, S. G. Jackson, D. M. Haddleton, B. Ameduri and B. Boutevin, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 9042.
- (6) R. D. van de Grampel, W. Ming, A. Gildenpfennig, W. J. H. van Gennip, J. Laven, J. W. Niemantsverdriet, H. H. Brongersma, G. de With, and R. van der Linde, *Langmuir*, **2004**, *20*, 6344.
- (7) A. P. Narrainen, L. R. Hutchings, I. Ansari, R. L. Thompson, and N. Clarke, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 1969.
- (8) R. Weberskirch, J. Preuschen, H. W. Spiess, O. Nuyken, *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, *201*, 995.
- (9) M. O. Hunt, Jr., A. M. Belu, R. W. Linton, and J. M. DeSimone, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 4854.
- (10) K. Sugiyama, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, *197*, 3149.
- (11) A. El-Shehawy, H. Yokoyama, K. Sugiyama, and A. Hirao, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 7624.
- (12) A. Hirao, N. Haraguchi., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 7224.
- (13) A. Hirao, K. Sugiyama, and H. Yokoyama, *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, *37*, 939.
- (14) R. Mason, C. A. Jalbert, P. A. V. O'Rourke Muisener, J. T. Koberstein, J. F. Elman, and T. E. Long, *Adv. Colloid, Sci.*, **2001**, *94*, 1.

- (15) T. Kajiyama, K. Tanaka, and A. Takahara, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 280.
- (16) N. Satomi, K. Tanaka, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 8761.
- (17) D. Kawaguchi, K. Tanaka, and T. Kajiyama, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 1235.
- (18) M. Malkoch, R. J. Thibault, E. Drockenmuller, M. Messerschmidt, B. Voit, T. P. Russe, and C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 14942.
- (19) X. Jiang, G. Zhang, R. Narain, and S. Liu, *Langmuir*, **2009**, *25*, 2046.
- (20) R. Toomey, D. Freidank, and J. Ruhe, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 882.
- (21) S. K. Christensen, M. C. Chiappelli, and R. C. Hayward, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 5237.
- (22) S. Park, H. Y. Cho, J. A. Yoon, Y. Kwak, A. Srinivasan, J. O. Hollinger, H. Paik and K. Matyjaszewski, *Biomacromolecules*, **2010**, *11*, 2647.
- (23) S. Murase, K. Kinoshita, K. Horie, and S. Morino, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 8088.
- (24) A. Hyder Ali and K. S. V. Srinivasan, *polym. Int.*, **1997**, *43*, 310.
- (25) G. Wiegand, T. Jaworek, Wegner and E. Sackmann, *Langmuir*, **1997**, *13*, 3563.
- (26) M. Rabnawaz and G. Liu, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 5586.
- (27) J. Hu, R. Zheng, J. Wang, L. Hong and G. Liu, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 4638.
- (28) S. Yusa, M. Sugahara, T. Endo and Y. Morishima, *Langmuir*, **2009**, *25*, 5258.
- (29) W. Lin and D. Kim, *Langmuir*, **2011**, *27*, 12090.
- (30) M. Inoue, K. Noda and S. Yusa, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1997**, *13*, 3563.
- (31) J. Fang, Mu-San Chen, and R. Shashidhar, *Langmuir*, **2001**, *17*, 1549.
- (32) J.-F. Lutz, K. Weichenhan, O. Akdemir and A. Hoth, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 2503.
- (33) S. Han, M. Hagiwara and T. Ishizone, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 8312.

- (34) P. J. Roth, F. D. Jochum, F. R. Forst, R. Zentel, and P. Theato, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 4638.
- (35) R. París and I. Q.-Garrido, *Eur. Polym. J.*, **2010**, *46*, 2156.
- (36) R. Paris, I. Q.-Garrido, O. Garcia and M. Liras, *Macromolecules*, **2011**, *44*, 80.
- (37) X.-H. Dai, C.-Y. Hong, C.-Y. Pan, *Macromol. Chem. Phys.*, **2012**, *213*, 2192.

第 2 章 実験

2.1. はじめに

第 1 章で述べたように本研究では、シナモイル基の光二量化反応を用いた表面架橋による、末端 Rf 基化ポリマーフィルムの安定した撥水・撥油性表面の構築を行うため、鎖末端に Rf 基とシナモイル基の 2 つの異なる官能基を同時に有するポリマーを合成する必要がある。そこで本研究では鎖末端に 2 つの異なる官能基を同時に有するポリマーの合成を行うため、1,1-diphenylethylene (DPE) に着目した。

DPE は 2 つのフェニル基により高い立体障害を持つため、styrene や 1,3-ジエン類のリビングポリマー末端のカルバニオンと 1:1 で定量的に反応することが報告されている。さらに、様々な保護基を用いて保護した官能基を置換した DPE 誘導体が合成され、リビングポリマーと反応させることで官能基の定量的な導入が行われ、より一般的な導入法が確立されている(Fig. 2.1.1.)¹。加えて、リビングポリマー末端のカルバニオンと DPE との反応では、反応後再びカルバニオンが生成するため、DPE が有する保護された官能基とは別に、官能基を有する求電子試薬を定量的に導入することが可能であり、末端に異なる官能基を同時に有するポリマーの合成を行うことが可能である。

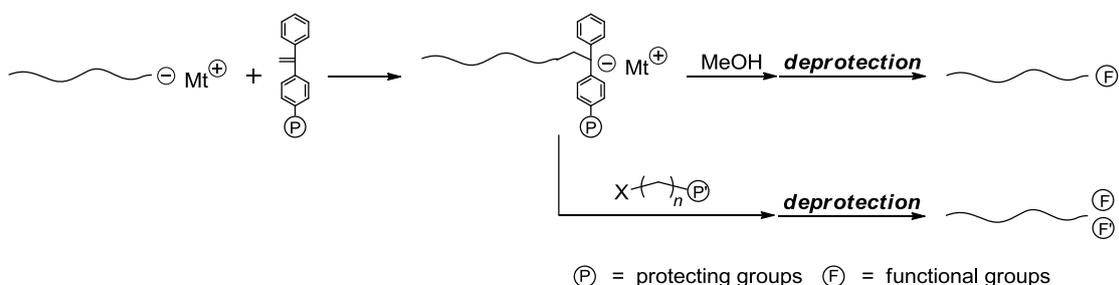


Fig. 2.1.1. Synthesis of end-functionalized polymers by the reaction of living polymer with functionalized DPE derivative.

加えて興味深いことに、DPE は有機リチウム試薬と反応すると、定量的に 1,1-ジフェニルアルキルリチウムになり、2-vinylpyridine やメタクリル酸エステルをはじめとした様々なモノマーに対して開始剤として働くことが見出されている。このため DPE に官能基を保護してポリマー鎖の開始末端に官能基が導入できることが報告されている(Fig. 2.1.2.)^{1,2}。このように、DPE は開始法、停止法いずれの方法にも適用可能であると共に、平尾らによって見出された繰り返し法³を用いることで多数の官能基を導入することも出来るため、末端官能基ポリマーの合成に有用な試薬であるといえる。

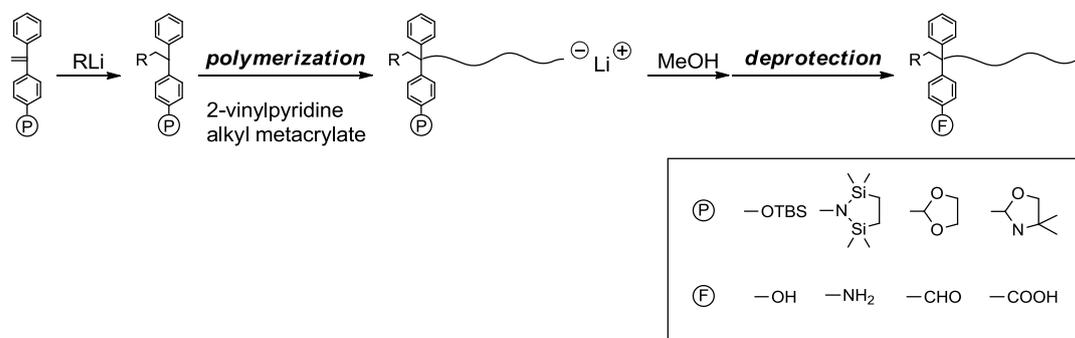


Fig. 2.1.2. Synthesis of end-functionalized polymers by the polymerization initiated with functionalized DPE derivatives.

そこで本研究では、反応点となる官能基(ヒドロキシ基)をポリマー鎖末端に導入するため、まずヒドロキシ基をシリルエーテルで保護した DPE 誘導体(Fig. 2.1.3.)の合成を行った。加えて、ポリマー鎖末端に Rf 基またはシンナモイル基の導入を行うため、これらの官能基をそれぞれ有するハロゲン化アルキルの合成を行った(Fig. 2.1.4.)。次に、合成した DPE 誘導体とハロゲン化アルキルを用い、リビングアニオン重合法と定量的な末端官能基化反応により、鎖末端に Rf 基とシンナモイル基の 2 つの異なる官能基を同時に有する片末端及び両末端官能基化 PS (Scheme 2.1.1., Scheme 2.1.2.)と片末端官能基化 PMEEMA (Scheme 2.1.3.)の合成を行った。ポリマー鎖末端へのシンナモイル基の導入では、シンナモイル基の化学構造(結合様式)が表面光架橋へ与える影響を調べるため、3 種類

のシナモイル基を有する求電子試薬(cinnamoyl chloride, **CinBr**, **RfCinBr**)を用いて行った。

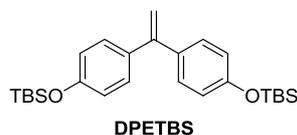


Fig. 2.1.3. 1,1-Diphenylethylene derivative with protected hydroxyl groups.

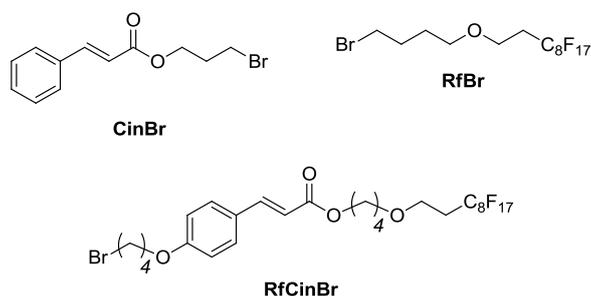
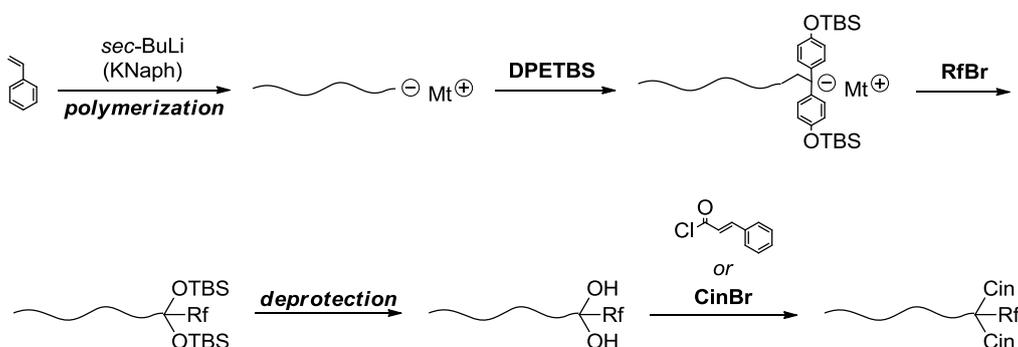


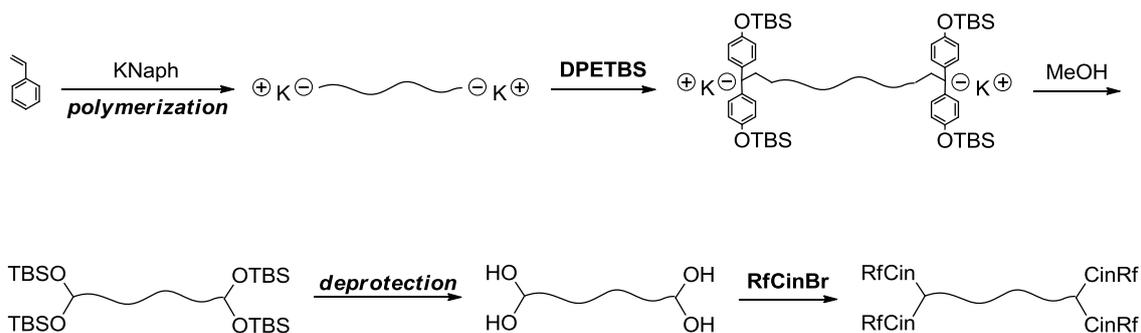
Fig. 2.1.4. Alkyl halide containing cinnamoyl groups and/or Rf groups.

cinnamoyl chloride または **CinBr** を用いて、鎖末端にシナモイル基を導入した PS の合成は、まずポリスチリルアニオンと DPE 誘導体を反応させた後、生成した DPE アニオンと Rf 基を有するハロゲン化アルキルとの反応により、末端 Rf 基化 PS の合成を行った。次いで、ポリマー鎖末端の TBS 基を脱保護後、シナモイル基の導入を行った(Scheme 2.1.1.)。



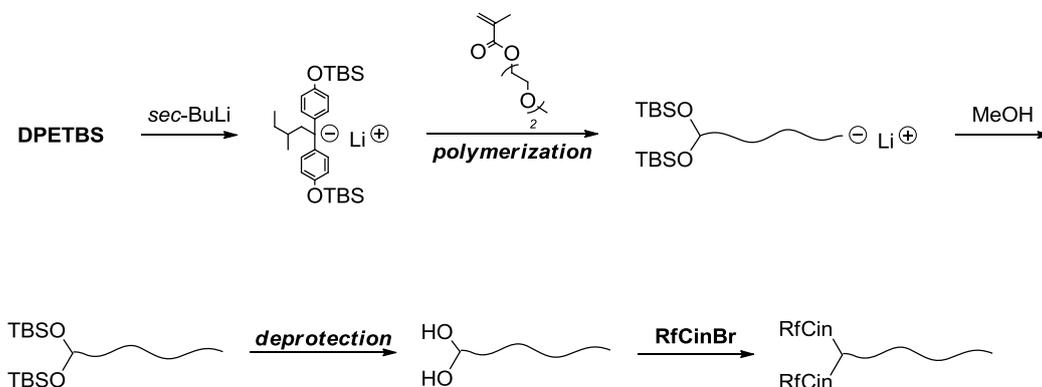
Scheme 2.1.1. Synthesis of end-functionalized polystyrene with Rf groups and cinnamoyl groups.

RfCinBr (Rf 化シナモイル基)を用いて、鎖末端にシナモイル基を導入した PS の合成は、まずポリスチリルアニオンと DPE 誘導体を反応させた後、MeOH を加え反応を停止させ、末端官能基化 PS の合成を行った。次いで、ポリマー鎖末端の TBS 基を脱保護後、Rf 化シナモイル基の導入を行った(Scheme 2.1.1.)。



Scheme 2.1.2. Synthesis of both-end-functionalized polystyrene with Rf groups and cinnamoyl groups.

片末端に Rf 基とシナモイル基を同時に有する PMEEMA の合成では、まず *sec*-BuLi と DPE 誘導体を反応させた後、生成した DPE アニオンを開始剤として MEEMA の重合を行い、末端官能基化 PMEEMA を合成した。次いで、ポリマー鎖末端の TBS 基を脱保護後、Rf 化シナモイル基の導入を行った(Scheme 2.1.3.)。



Scheme 2.1.3. Synthesis of end-functionalized PMEEMA with Rf groups and cinnamoyl groups.

次に本研究で行った両末端官能基化 PMEEMA の合成法について述べる。上述したように、DPE は非常に有用な試薬であるといえるが反応性に制限を持つ。開始剤法の場合、DPE アニオンはカルバニオンが 2 つのフェニル基により共鳴安定化しているため、styrene や 1,3-ジエン類などの反応性の低いモノマーの重合には TMEDA などの添加剤を用いる必要がある。一方で停止剤法の場合、メタクリル酸エステルのリビングポリマー末端はエノラートイオンとなり安定化しているため DPE と定量的に反応しない。とりわけ停止剤法における反応性の制限は、ポリメタクリル酸エステル類の両末端官能基化において顕著に表れる。styrene や 1,3-ジエン類では、Scheme 2.1.1.b.のように KNaph などの両末端開始剤を用いて重合を行った後、末端カルバニオンと DPE を反応させ両末端官能基化ポリマーを合成することが出来る。しかしながら、メタクリル酸エステル類では両末端開始剤を用いて重合を行った場合、上述したようにリビングポリマーが比較的低い反応性であるため、DPE を用いた末端官能基は行うことが出来ない。本研究では両末端官能基化 PMEEMA の合成を目指し、 α -フェニルアクリル酸エステルと benzyl bromide に着目した。

α -フェニルアクリル酸エステルは α 位のフェニル基により高い立体障害を持つため、メタクリル酸エステルのリビングポリマーと 1:1 で定量的に反応することが近年の研究により報告されている(Fig. 2.1.5.)⁴⁷。このため、エステル位に官能基を導入した α -フェニルアクリル酸エステルを用いることで、官能基の導入数は 1 つに限られるが、定量的な末端官能基化を行うことが可能である。一方、benzyl bromide は求電子試薬として高い反応性を持ち、メタクリル酸エステルのリビングポリマーと定量的な反応が可能であるため、グラフトポリマーやスターポリマーの合成に benzyl bromide が用いられている⁸⁻¹⁰。そこで本研究では、 α -フェニルアクリル酸エステルと 2 つのヒドロキシ基をシリルエーテルで保護した benzyl bromide 誘導体(Fig. 2.1.6.)の合成を行い、両末端官能基化 PMEEMA の合成について検討した。

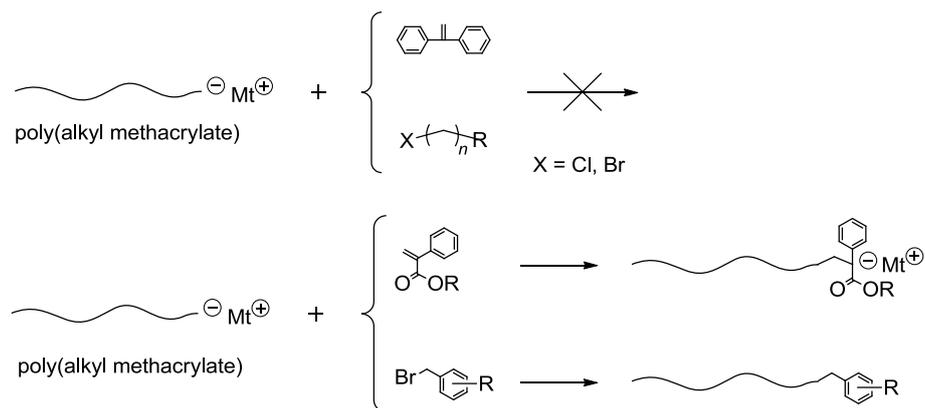


Fig. 2.1.5. Reactivity of the enolate anion produced from alkyl methacrylate.

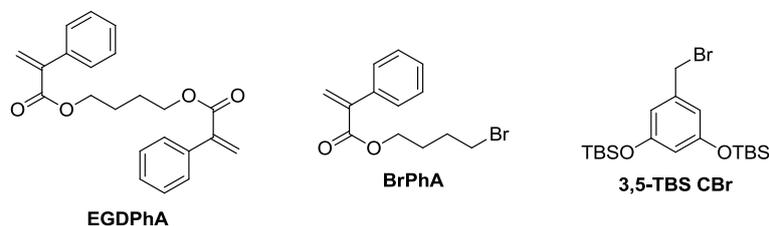
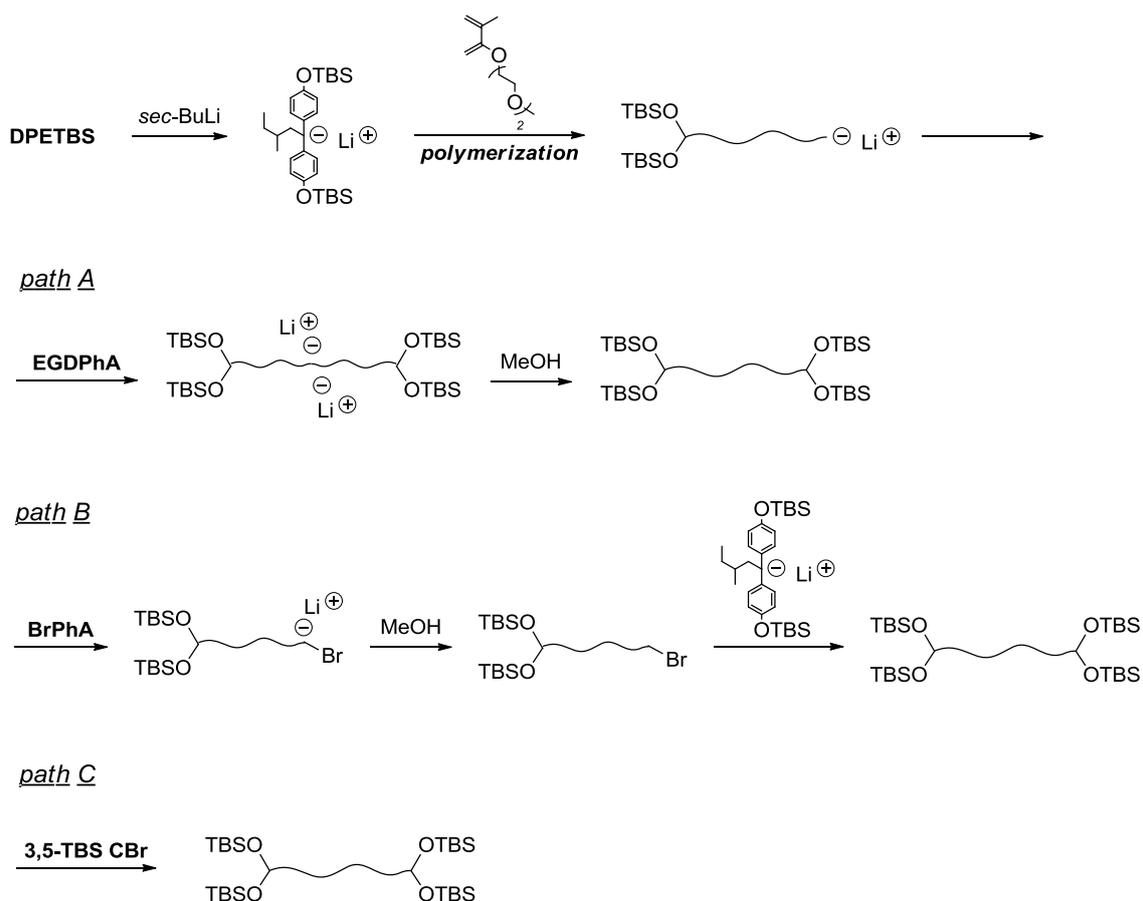


Fig. 2.1.6. Chemical structure of end-functionalization reagents.

sec-BuLi と DPE 誘導体を反応させた後、生成した DPE アニオンを開始剤として MEEMA の重合を行った。次いで、リビングポリマー末端のエノラートイオンと α -フェニルアクリル酸エステルまたは benzyl bromide 誘導体を反応させ両末端官能基 PMEEMA の合成を行った(Scheme 2.1.4.)。

path A では、リビングポリマー末端のエノラートイオンと 2 官能性の **EGDPhA** を反応させた後、MeOH で反応を停止させ、両末端官能基化 PMEEMA の合成を行った。path B では、リビングポリマー末端のエノラートイオンとアルキルブロマイドを有する **BrPhA** を反応させた後、MeOH で反応を停止させた。次いで *sec*-BuLi と DPE 誘導体を反応させ、生成した DPE アニオンをポリマー溶液に加え、アルキルブロマイドと反応させることで両末端官能基化 PMEEMA の合成を行った。path C では、リビングポリマー末端のエノラートイオンと 2 つのヒドロキシ基をシリルエーテルで保護した benzyl bromide 誘導体を反応させ、両末端官能基化 PMEEMA の合成を行った。



Scheme 2.1.4. Synthesis of both-end-functionalized PMEEMA with phenyl acrylate derivative or benzyl bromide derivative.

次いで、上記の方法で合成した両末端官能基化 MEEMA の鎖末端 TBS 基を脱保護後、Rf 化シンナモイル基の導入を行った(Scheme 2.1.5.)。



Scheme 2.1.5. Synthesis of end-functionalized PMEEMA with Rf groups and cinnamoyl groups.

参考文献

- (1) A. Hirao, M. Hayashi, S. Loykulnant, K. Sugiyama, S.-W. Ryu, N. Haraguchi, A. Matsuo, and T. Higashihara, *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, *30*, 111-182.
- (2) R. P. Quirk, T. Yoo, Y. Lee, J. Kim and B. Lee, *Adv. Polym. Sci.*, **2000**, *153*, 67.
- (3) A. Hirao and N. Haraguchi., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 7224.
- (4) D. Xie, S. Tomczak, T. E. Hogen-Esch, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **2001**, *39*, 1403.
- (5) K. Sugiyama, T. Oie, A. A. El-Magd and A. Hirao, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 1403.
- (6) H. C. Moon, A. Anthonysamy, J. K. Kim and A. Hirao, *Macromolecules*, **2011**, *44*, 1894.
- (7) A. Hirao, K. Murao, A. Abouelmagd, M. Uematsu, S. Ito, R. Goseki and T. Ishizone, *Macromolecules*, **2011**, *44*, 3302.
- (8) M. Pitsikalis, S. Sioula, S. Pispas, N. Hadjichristidis, D. C. Cook, J. Li, J. W. Mays. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 4337.
- (9) A. Hirao, M. Hayashi, A. Matsuo, *Polymer*, **2002**, *43*, 7125.
- (10) A. Hirao, A. Matsuo, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 9742.

2.2. 試薬及び溶媒の精製

特に記述のない試薬・溶媒は市販品をそのまま使用した。

・乾燥 THF

市販品にナトリウムを加え窒素雰囲気下で加熱還流を行った。デカンテーションによりナトリウムを取り除き、 LiAlH_4 存在下で加熱還流後、蒸留を行いシュレンク管に窒素下で保存した。蒸留した THF を窒素雰囲気下ナトリウムとナフタレンと共に真空コック付き丸玉フラスコに入れた。この方法で乾燥した脱水 THF を高真空下ナトリウムナフタレン存在下から trap-to-trap 法により蒸留、リビングアニオン重合に使用した。

・heptane

市販品に濃硫酸を加え一晩攪拌したのち、デカンテーションした heptane を P_2O_5 で一晩乾燥した。デカンテーションにより P_2O_5 を取り除き、*n*-BuLi 2-3 mmol と 1,1-diphenylethylene (DPE) 数滴を加え窒素雰囲気下で還流、橙色を呈することを確認したのち蒸留した。さらに高真空下、DPE 存在下から trap-to-trap 法により蒸留、*sec*-BuLi の希釈に使用した。

・*sec*-BuLi

市販品(1.07 mol/L sol. hexane/cyclohexane, Aldrich)を高真空下、heptane を用いて希釈した。希釈した *sec*-BuLi を開始剤として用い、*tert*-butylbenzene を溶媒として styrene のリビングアニオン重合を行った。合成した polystyrene に対し GPC 測定を行い、得られた相対分子量 M_n から正確な濃度を求めた。

- naphthalene potassium (KNaph)

窒素雰囲気下カリウムとナフタレンを真空コック付き溶媒管に入れた。高真空下、THF を加え KNaph を調整した。調製した KNaph を開始剤として用い、styrene のリビングアニオン重合を行った。合成した polystyrene に対し GPC 測定を行い、得られた相対分子量 M_n から正確な濃度を求めた。

- styrene

市販品を 5 wt% NaOH aq. で 3 回、精製水で 1 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。無水硫酸マグネシウムを濾別、 CaH_2 存在下から trap-to-trap 法により蒸留した。次いで、高真空下で Bu_2Mg (5-7 mol%) 存在下から蒸留したのち THF を用いて希釈した。

- 2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate (MEEMA)

市販品をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。hexane を展開溶媒とし、重合禁止剤を除いた後、AcOEt を展開溶媒として精製を行った。次いで、 CaH_2 存在下から減圧蒸留(55-57 °C/0.7 kPa)を 2 回行った後、高真空下 THF を用いて希釈した。

- di-*n*-butylmagnesium (Bu_2Mg)

市販品(1.0 mol/L sol. heptane, Aldrich)を高真空下、THF を用いて希釈した。

- lithium chloride (LiCl)

市販品を高真空下、オイルバスで 90 °C に加熱しながら 48 時間乾燥させた後、THF を用いて希釈した。

• 1,1-diphenylethylene (DPE)

窒素雰囲気下、DPE に対して約 3 mol% の *n*-BuLi を加え 1 時間攪拌し、市フェニルエチレン由来の赤色を呈したことを確認した。次いで、高真空下、Trap-to-Trap 法により蒸留を行った後、THF を用いて希釈した。

• MeOH

MeOH 20 mL に対し、Mg 1 g と I₂ 100 mg 加え攪拌した。Mg が完全に消失したのを確認した後、MeOH 180 mL を加え、窒素雰囲気下 30 分加熱還流を行った。その後、蒸留を行い反応に用いた。

• DMF

窒素雰囲気下、CaH₂ を加え一晩攪拌した後、減圧蒸留(42 °C/2.2 kPa)を行い反応に用いた。

• CH₂Cl₂

市販品にモレキュラーシーブス(4A)を加え脱水を行った後、反応に用いた。

2.3. 測定

- NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

JEOL LA400 (400 MHz, JEOL)または BRUKER AVANCE III 400 (400 MHz, BRUKER)を用いて測定した。測定は重クロロホルムまたは重メタノール中、25 °Cで行った。基準の化学シフトは $\text{CHCl}_3/\text{CDCl}_3$ (^1H : 7.24 ppm, ^{13}C : 77.0 ppm)、 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CD}_3\text{OD}$ (^1H : 4.27 ppm)とした。

- GPC (Gel Permeation Chromatography)

TOSOH HLC-8120 GPC を用いた。溶離液は THF とし、40 °C で送液速度は 1.0 mL/min とした。分析カラムには TOSOH TSKgel GMH_{HR}-H を 2 本と TSKgel G2000H_{HR} を直列配管、または TOSOH TSKgel G5000H_{XL}、G4000H_{XL}、G3000H_{XL} を直列配管で用いた。標準 polystyrene(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($M_{n, \text{GPC}}$)と分子量分布(M_w/M_n)を求めた。

- XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)

PERKIN ELMER 5600 を用いた。X 線として AlK α 線、モノクロメーター、電圧 14 kV、出力 100 W、中和銃を用いてチャージアップを防止しながら測定した。最表面の元素組成を角度分析測定(angle = 10(1.7 nm))によって行った。

- IR (Infrared Spectroscopy)

HORIBA FT-IR 720 を用い、固体試料は錠剤法、液体試料は液膜法により測定した。バックグラウンドには未処理の KBr 板を用いた。

- contact angle

PS フィルムの解析には協和界面科学 FACE CA-A を用いた。液滴の滴下量を 2.6 μL とし、精製水及び dodecane を使用、接触角の値は測定した 3 か所の平均値とした。解析は FAMAS ver.2.0.7 を使用し $\theta/2$ 法によって行った。

PMEEMA フィルムの解析には協和界面科学 DMs-400 を用いた。液滴の滴下量を 1.8 μL とし、精製水及び dodecane を使用、接触角の値は測定した 3 か所の平均値とした。解析は FAMAS ver.3.4.0 を使用し $\theta/2$ 法によって行った。

2.4. フィルムの調整および表面処理

・ポリマーフィルムの調整

スピncerコータ(MIKASA, opticoat MS-A100)を用いて製膜を行った。PS は 6 wt% toluene 溶液、PMEEMA は 6 wt% THF 溶液とし、これをガラス基板上に滴下、2500 rpm、20 sec、減速時間 10 sec で製膜した。製膜後、PS フィルムは 80 °C、PMEEMA フィルムは室温で、高真空下 anneal 処理を行った。

・UV 照射

高圧水銀ランプ(365 nm, 400W, UVL-100HA, Riko)に水冷式冷却管(PYREX 製)を取り付け、ポリマーフィルムから約 3 cm 離して UV 照射を行った。

・ポリマーフィルムの表面処理

PS フィルムは室温または 50 °C で 30 分間、dodecane への浸漬処理を行った。PMEEMA フィルムは曇点以上である 50 °C で 30 分間、水への浸漬処理を行った。浸漬処理を行ったフィルムは一晩風乾後、表面評価を行った。

2.5. ポリマー鎖末端への導入官能基の合成

2.5.1. 4,4'-bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)benzophenone (**BPTBS₂**)の合成



窒素雰囲気下 50 mL ニロナス型フラスコに imidazole 2.04 g (30.0 mmol)、*tert*-butyldimethylchlorosilane (TBDMSCl) 3.77 g (25.0 mmol)、4,4'-dihydroxybenzophenone 2.14 g (10.0 mmol)を秤とり DMF 15 mL に溶解させた。40 °Cで 5 時間攪拌、TLC で反応の完結を確認後、精製水を加え反応を停止させた。hexane で 3 回抽出後、精製水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去した後、カラムクロマトグラフィー(TLC / sol. hexane, Rf value : 0.10)で精製後、ポンプアップを行った。

黄色液体である **BPTBS₂** を定量的に得た。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃; ppm) : δ 7.67 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ph), 6.87 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ph), 0.98 (s, 18H, Si-^tBu), 0.23 (s, 12H, Si-(CH₃)₂).

¹H-NMR : Fig. 2.5.1.

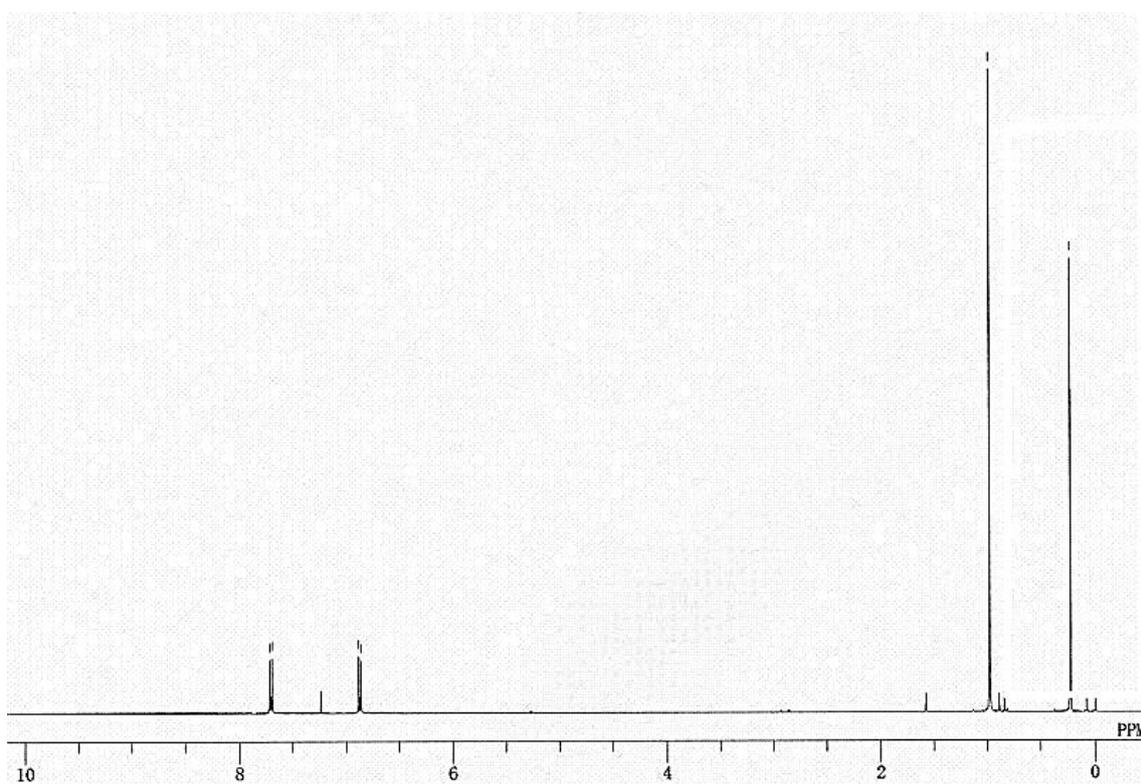
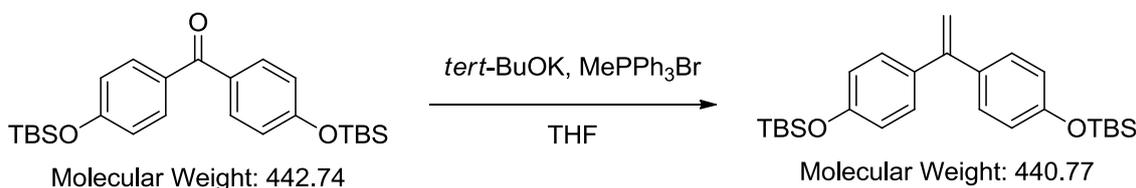


Fig. 2.5.1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of BPTBS_2 .

2.5.2. 1,1-bis(4-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)phenyl)ethylene (**DPETBS₂**)の合成



窒素雰囲気下 50 mL 二口ナス型フラスコ に MePPh₃Br 3.57 g (10.0 mmol)、*tert*-BuOK 1.35 g (12.0 mmol)を秤とり THF に溶解させた。そこに THF に溶解させた **BPTBS₂** 3.57 g (8.1 mmol)を 0 °C で 15 分かけて滴下した後、室温で 5 時間攪拌した。**BPTBS₂**を滴下後すぐさま系の色は鮮やかな淡黄色となった。精製水を加え反応を停止させ、CH₂Cl₂で3回抽出後、精製水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去した後、大量の hexane を注ぐ操作を数回行い PPh₃=O を取り除いた。カラムクロマトグラフィー(TLC / sol. hexane: CH₂Cl₂ = 1:1 R_f value : 0.75)で精製後、ポンプアップを行った。

無色油状物質である **DPETBS₂** を収量 3.20 g、収率 89.6% で得た。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃: ppm) : δ 7.18 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, Ph), 6.76 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, Ph), 5.26 (s, 2H, CH₂=C(Ph)₂), 0.98 (s, 18H, Si-^{*t*}Bu), 0.20 (s, 12H, Si-(CH₃)₂).

¹H-NMR : Fig. 2.5.2.

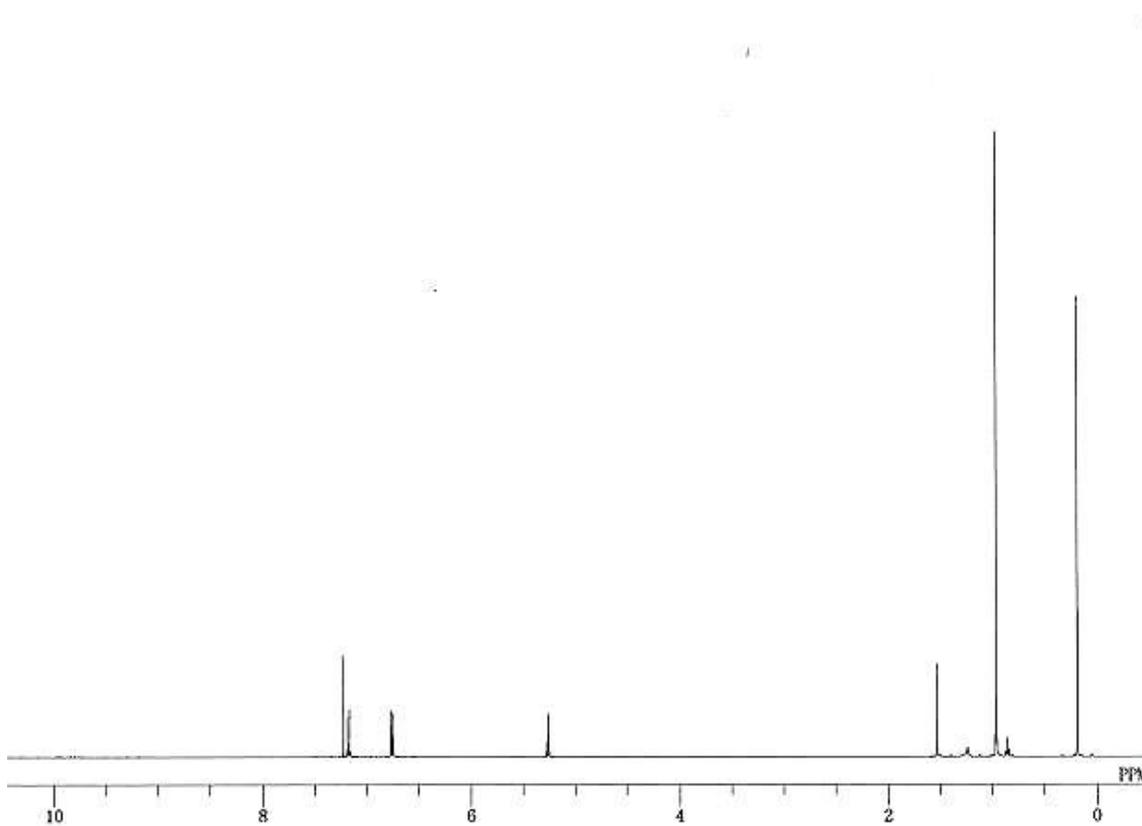
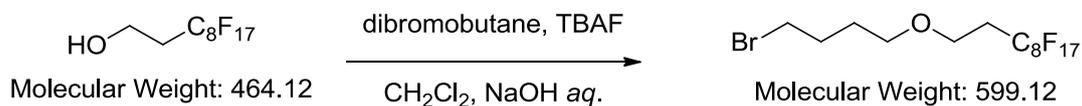


Figure 2.5.2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of DPETBS_2 .

2.5.3. 1-bromo-4-(1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecoxy)butane (**RfBr**)の合成



50 mL ナス型フラスコに 1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decanol 2.32 g (5.0 mmol)を秤とり 50 wt% NaOH aq.を 20 mL 加え溶解させた。これに 0 °Cで Bu₄NHSO₄ 0.340 g (1.0 mmol), CH₂Cl₂ 20 mL を加え 10 分攪拌、次に 1,4-dibromobutane 2.16 g (10.0 mmol)を加え室温で 2 時間攪拌後 40 °Cで 48 時間攪拌した。系は白い懸濁液になった後泡立ち、反応完結前には透明な溶液となった。希塩酸で反応を止め中性条件下 CH₂Cl₂で 3 回抽出後、精製水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去した後、hexane を加え精製水で洗浄し、Bu₄NHSO₄ を取り除き、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶液を濃縮した。過剰に用いた 1,4-dibromobutane を減圧留去(47 °C/2.0 kPa)した後、カラムクロマトグラフィーで精製後、ポンプアップを行った。カラムクロマトグラフィーの展開溶媒はまず hexane で 1,4-dibromobutane を除去した後、CH₂Cl₂に溶媒置換した。(TLC / sol. hexane, Rf value : 0.65, sol. CH₂Cl₂, Rf value : 0.95)

無色液状物質である **RfBr** を収量 2.64 g、収率 88.0% で得た。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃: ppm) : δ 3.69 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, Br-CH₂-CH₂), 3.46 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H, O-CH₂-CH₂), 3.42 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH₂-CH₂-O), 2.45-2.29 (m, 2H, CH₂-CH₂-CF₂), 1.96-1.87 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.75-1.67 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂).

¹H-NMR : Figure 2.5.3.

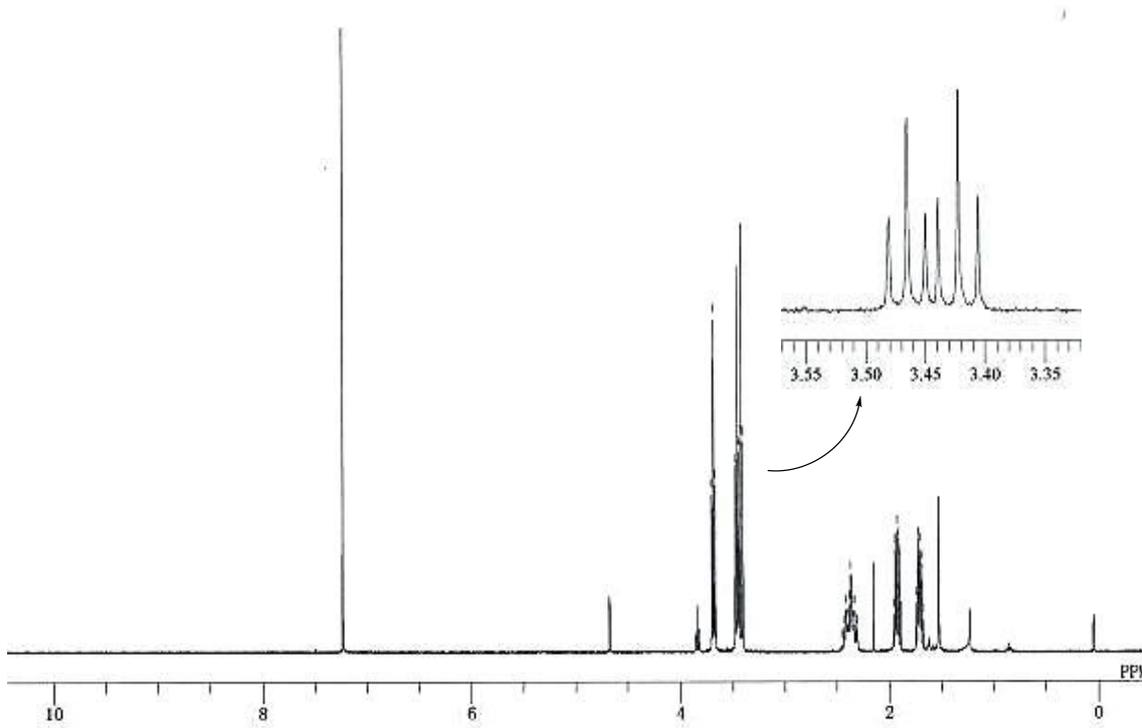
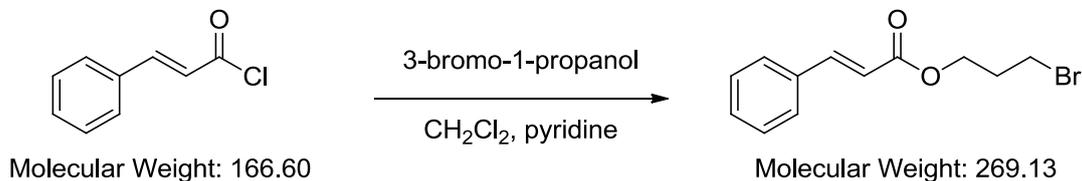


Figure 2.5.3. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **RfBr**.

2.5.4. 3-bromopropyl cinnamate (**CinBr**)の合成

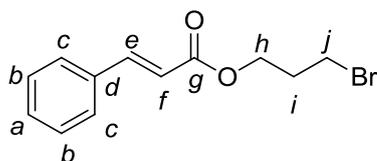


窒素雰囲気下、滴下ロートを用い 50 mL ニロナス型フラスコに 3-bromo-1-propanol 2.20 g (13.2 mmol)、pyridine 1.25 g (15.8 mmol)を滴下、CH₂Cl₂ 20 mL に溶解させた。CH₂Cl₂ 10 mL に溶解させた cinnamoyl chloride 1.6 g (11.5 mmol)を 0 °C で 15 分かけて滴下、室温に戻し 15 時間攪拌した。cinnamoyl chloride を滴下するとすぐに溶液は黄色になり系は白濁したが、室温に戻すと黄色透明になった。精製水を加え反応を停止させ、CH₂Cl₂ で 3 回抽出後、精製水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去した後、カラムクロマトグラフィー (TLC / sol. CH₂Cl₂, R_f value : 0.80)で精製後ポンプアップを行った。

黄色油状物質である **CinBr** を収量 2.77 g、収率 89.4%で得た。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃; ppm) : δ 7.68 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H, Ph-CH=CH), 7.51 (m, 2H, Ph), 7.37 (m, 3H, Ph), 6.42 (d, 1H, CH=CH-CO₂), 4.34 (t, 2H, CO₂-CH₂-CH₂), 3.50 (t, 2H, CH₂-CH₂-Br), 2.25 (q, 2H, CH₂-CH₂-CH₂).

¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃; ppm) : δ 167.1 (g), 145.5 (e), 134.6 (d), 130.7 (a, b or c), 129.2 (a, b or c), 128.8 (a, b or c), 118.0 (f), 62.5 (h), 32.1 (j), 29.8 (i).



¹H-NMR : Fig. 2.5.4.a. ¹³C-NMR : Fig. 2.5.4.b. IR : Fig. 2.5.4.c.

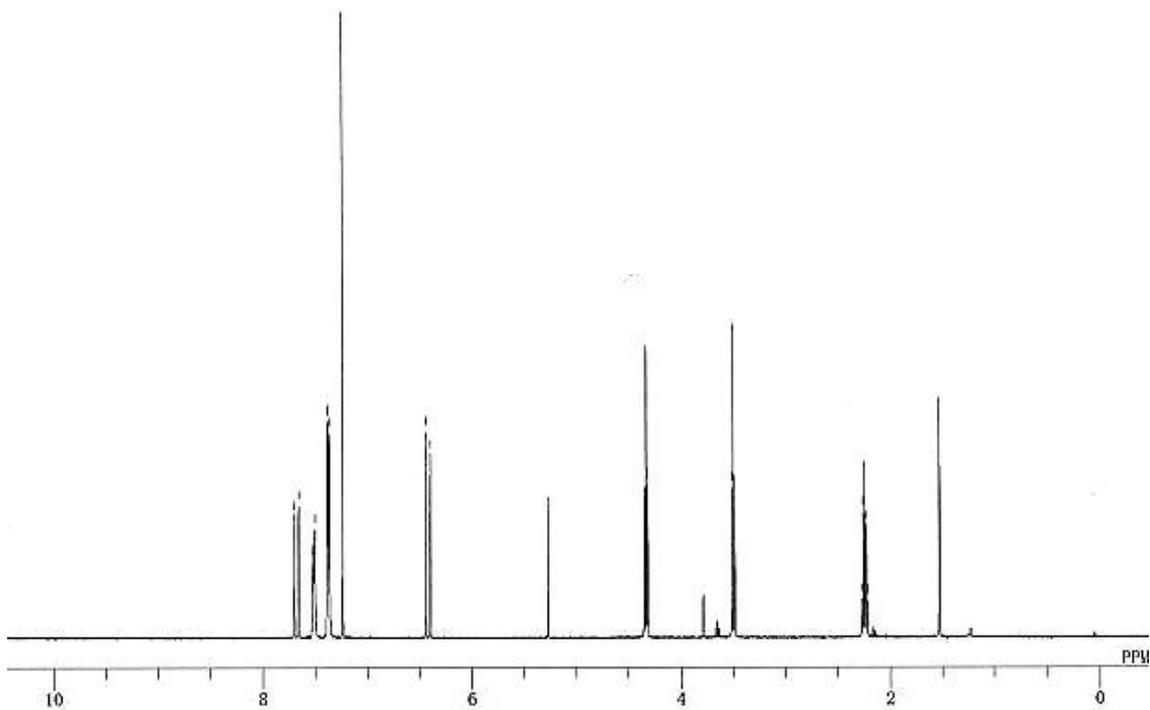


Fig. 2.5.4.a. ^1H -NMR spectrum of **CinBr**.

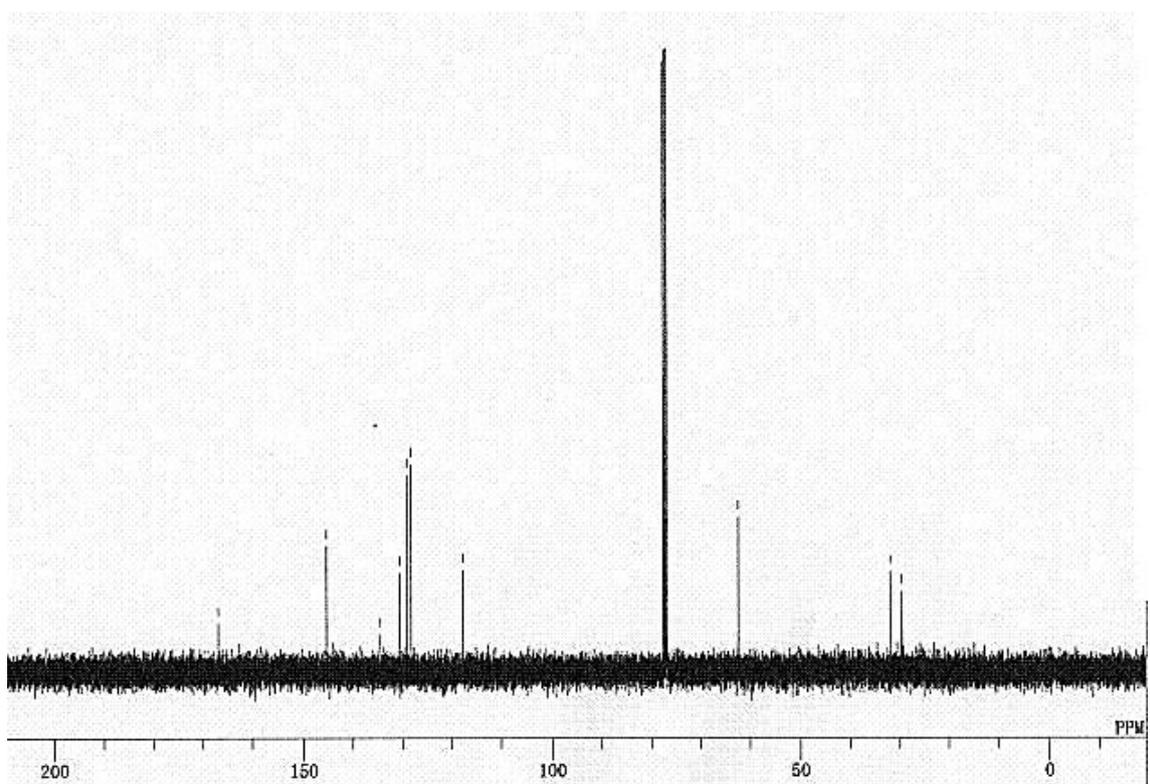


Fig. 2.5.4.b. ^{13}C -NMR spectrum of **CinBr**.

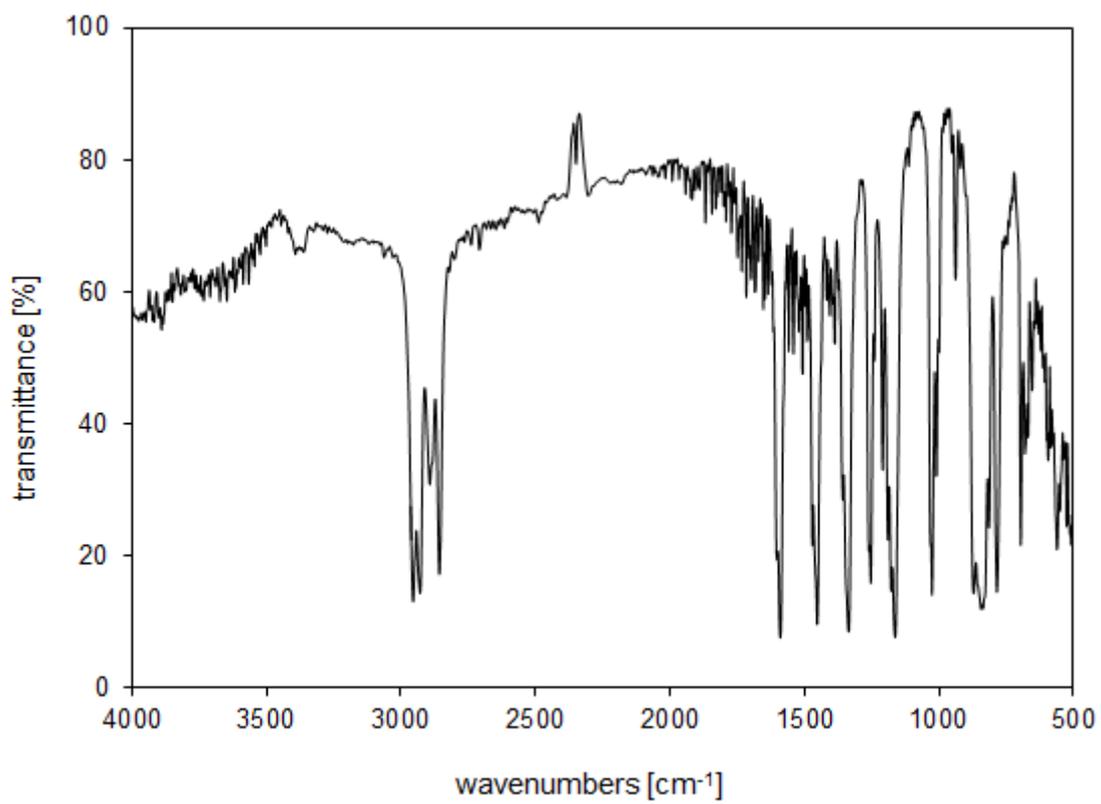
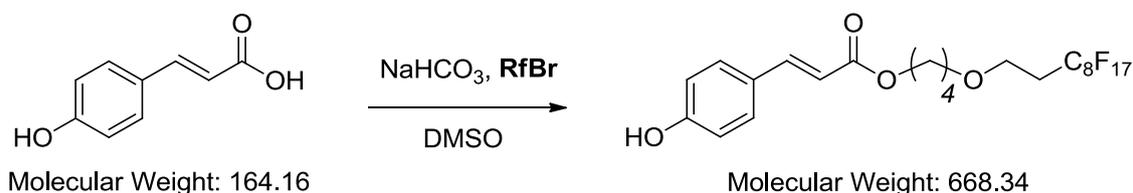


Fig. 2.5.4.c. IR chart of **CinBr**.

2.5.5. (*E*)-4-((3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptafluorodecyl)oxy)butyl

3-(4-hydroxyphenyl)acrylate (**RfCinOH**)の合成



50 mL ナス型フラスコに *trans-p*-coumaric acid 2.20 g (13.2 mmol)、NaHCO₃ 1.25 g (15.8 mmol)を秤とり、DMSO 20 mL に溶解させた後、室温で 30 分間攪拌した。フェノキシドを調製後、**RfBr** 1.6 g (11.5 mmol)を加え、室温で 15 時間攪拌、100 °C で 15 時間攪拌した。水を加え反応を停止させ塩基性条件下、diethylether で 3 回抽出後、食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去した後、カラムクロマトグラフィー(TLC / sol. CH₂Cl₂, Rf value : 0.80)で精製後ポンプアップを行った。

黄色油状物質である **RfCinOH** を収量 2.77 g、収率 89.4% で得た。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃: ppm) : δ 7.62 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H, Ph-CH=CH), 7.42 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ph), 6.84 (m, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ph), 6.29 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H, CH=CH-CO₂), 4.22 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H, CO₂-CH₂-CH₂), 3.72 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, O-CH₂-CH₂), 3.50 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H, CH₂-CH₂-O), 2.47-2.33 (m, 2H, CH₂-CH₂-CF₂), 1.82-1.75 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.73-1.69 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂).

¹H-NMR : Fig. 2.5.5.

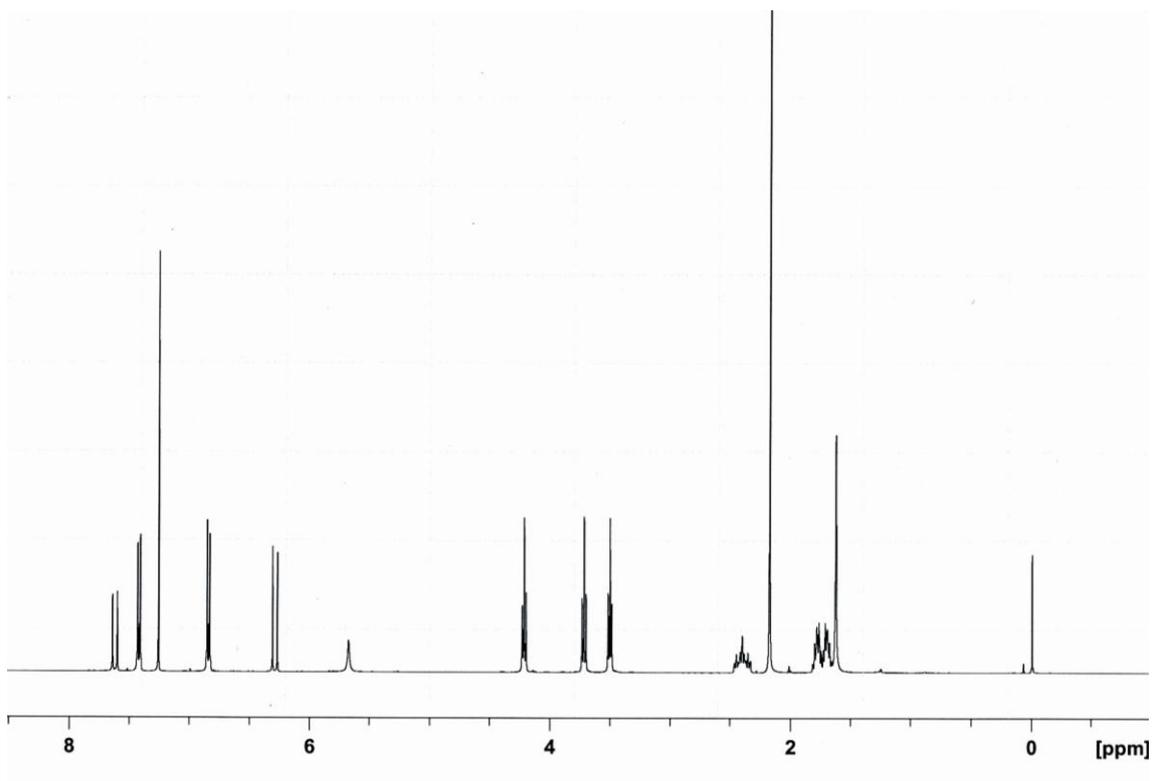
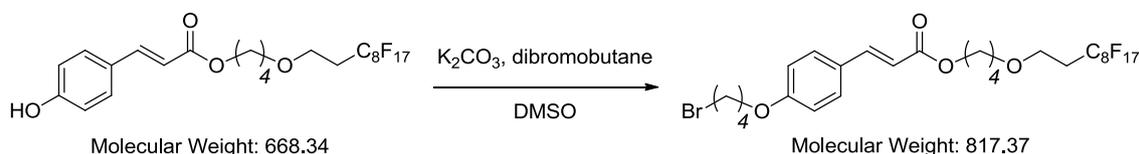


Fig. 2.5.5. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **RfCinOH**.

2.5.6. (*E*)-4-((3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptafluorodecyl)oxy)butyl

3-(4-(4-bromobutoxy)phenyl)acrylate (**RfCinBr**)の合成

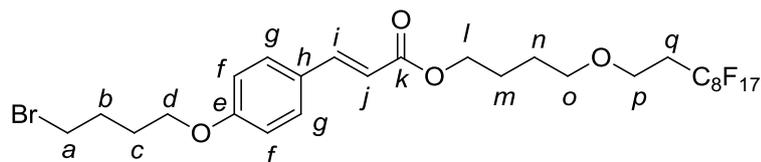


50 mL ナス型フラスコに **RfCinOH** 1.07 g (1.6 mmol)、 K_2CO_3 663 mg (4.8 mmol) を秤とり、DMSO 10 mL に溶解させた後、室温で 30 分間攪拌した。フェノキシドを調製後、1,4-dibromobutane 1.75 g (8.1 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した後、100 °C で 15 時間攪拌した。水を加え反応を停止させ塩基性条件下、diethylether で 3 回抽出後、食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。次いで溶媒を減圧留去した後、過剰に用いた 1,4-dibromobutane を減圧留去(47 °C /2.0 kPa)した。カラムクロマトグラフィー(TLC / sol. CH_2Cl_2 , Rf value : 0.80)で精製後ポンプアップを行った。

黄色油状物質である **RfCinBr** を収量 1.14 g、収率 87.0% で得た。

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$; ppm) : δ 7.63 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H, Ph-CH=CH), 7.46 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ph), 6.88 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ph), 6.30 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H, CH=CH- CO_2), 4.21 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H, $CO_2-CH_2-CH_2$), 4.01 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H, O- CH_2-CH_2), 3.71 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H, O- CH_2-CH_2), 3.49 (q, $J = 6.84, 6.68$ Hz, 4H, CH_2-CH_2-O), 2.46-2.33 (m, 2H, $CH_2-CH_2-CF_2$), 2.10-2.03 (m, 2H, $CH_2-CH_2-CH_2$), 1.98-1.92 (m, 2H, $CH_2-CH_2-CH_2$), 1.81-1.74 (m, 2H, $CH_2-CH_2-CH_2$), 1.72-1.66 (m, 2H, $CH_2-CH_2-CH_2$).

^{13}C -NMR (400 MHz, CDCl_3 ; ppm) : δ 167.3 (k), 160.7 (e), 144.3 (i), 129.7 (f, g or j), 127.2 (h), 115.6 (f, g or j), 114.8 (f, g or j), 70.7 (d, l, o or p), 67.0 (d, l, o or p), 64.1 (d, l, o or p), 62.6 (d, l, o or p), 33.3 (b, c, m, n, or q), 31.6 (b, c, m, n, or q), 29.4 (b, c, m, n, or q), 27.8 (b, c, m, n, or q), 26.2 (b, c, m, n, or q), 25.5 (b, c, m, n, or q).



^1H -NMR : Fig. 2.5.6.a. ^{13}C -NMR : Fig. 2.5.6.b. IR : Fig. 2.5.6.c.

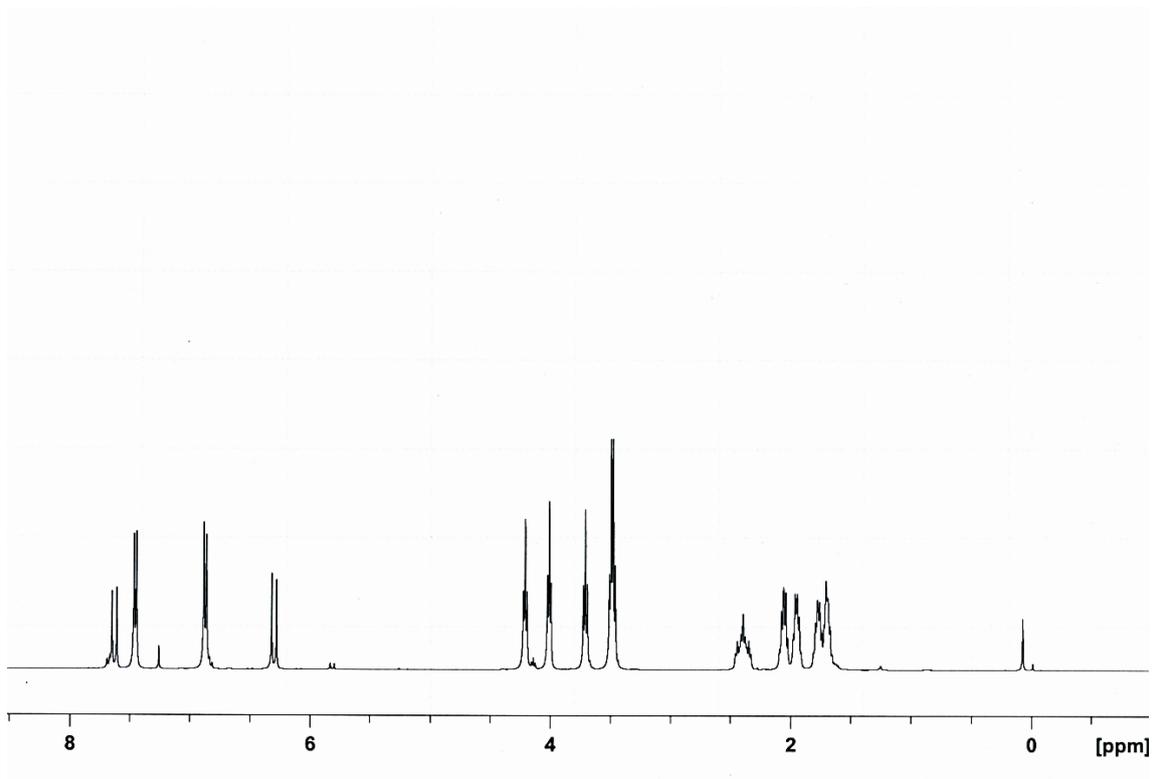


Fig. 2.4.5.a. ^1H -NMR spectrum of **RfCinBr**.

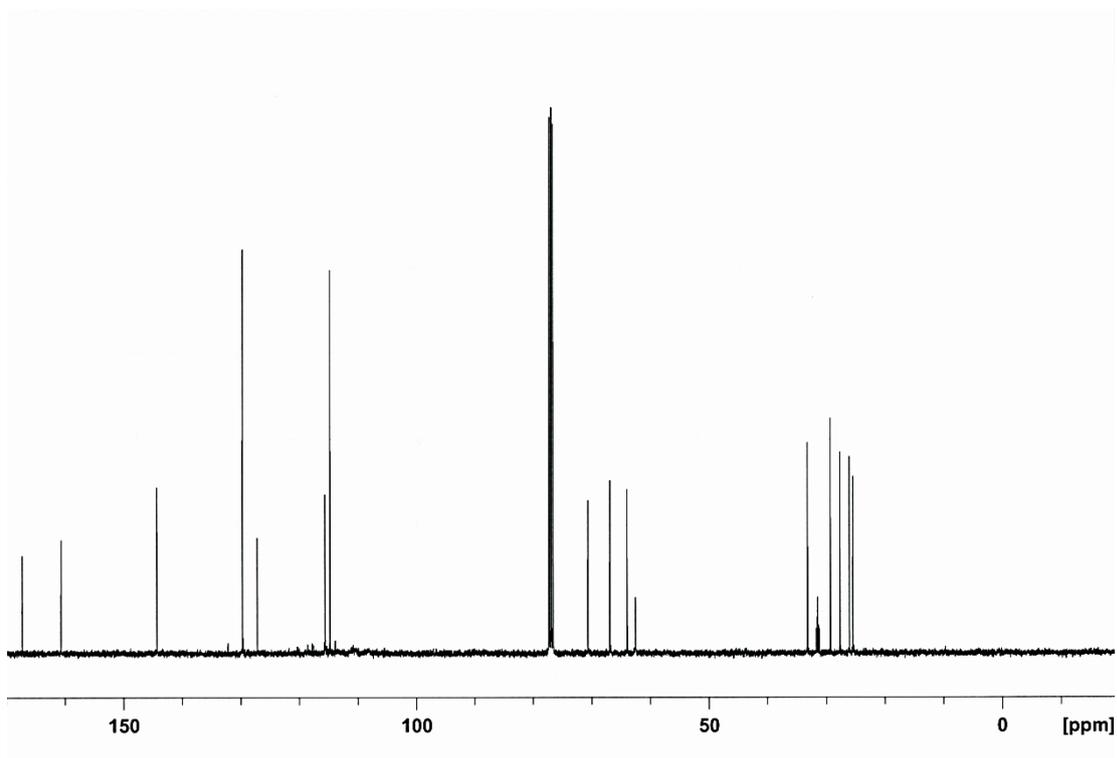


Fig. 2.4.5.b. ^{13}C -NMR spectrum of **RfCinBr**.

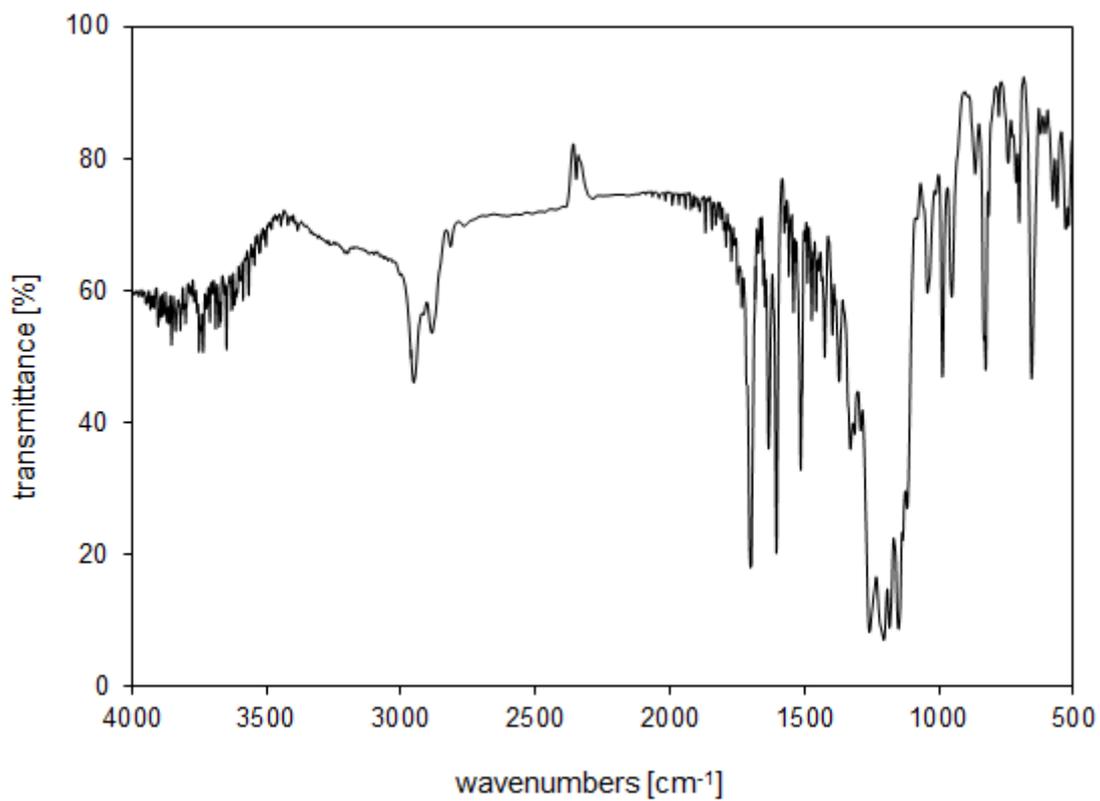
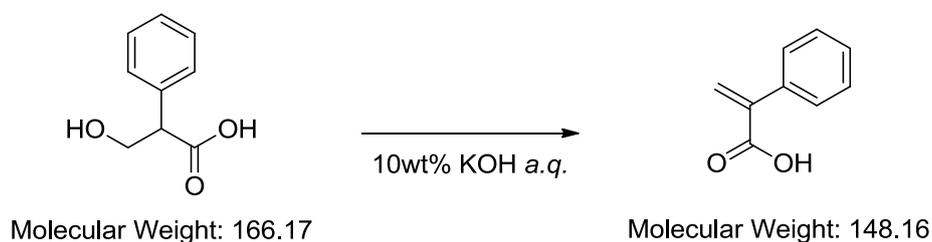


Fig. 2.4.5.c. IR chart of **RfCinBr**.

2.5.7. 2-phenylacrylic acid (**PhAA**)の合成



50 mL ナス型フラスコに DL-tropic acid (1.66 g, 10.0 mmol)を秤とり 10 wt% KOH *aq.*を 16 mL 加え 3 時間加熱還流した。空冷後、2 M 塩酸を 0 °C で加え反応を停止させた。系が弱酸性であることを確認し、CH₂Cl₂ で 3 回抽出後、精製水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去した後、ポンプアップを行った。

白色固体である **PhAA** を収量 556 mg、収率 37.5% で得た。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃: ppm) : δ 7.44-7.34 (m, 5H, Ph), 6.52, 6.01 (s, 2H, CH₂=C-(Ph)CO₂H).

¹H-NMR : Fig. 2.5.7.

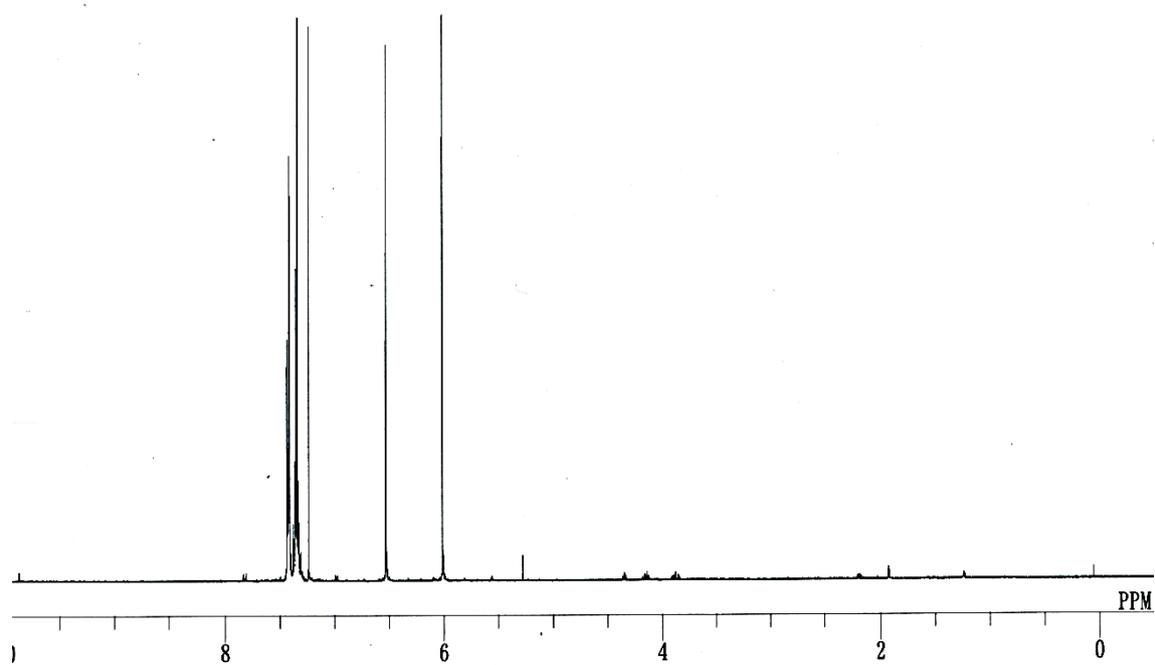
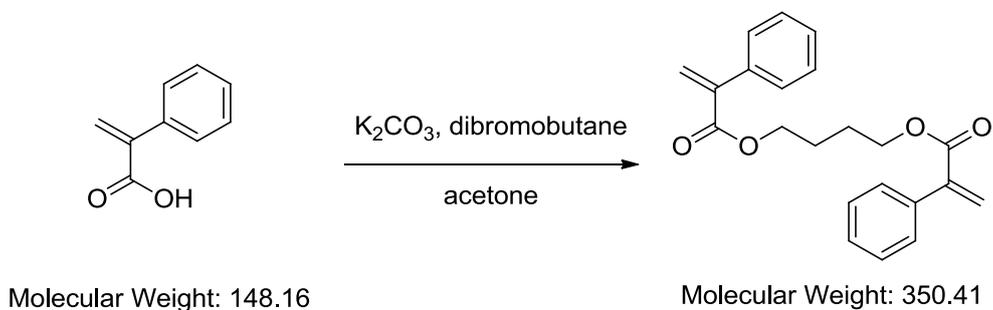


Fig. 2.5.7. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **PhAA**.

2.5.8. butane-1,4-diyl bis(2-phenylacrylate) (**EGDPhA**)の合成



50 mL ナス型フラスコに **PhAA** 407 mg (2.75 mmol)、 K_2CO_3 1.14 g (8.25 mmol) を秤とり、DMSO 10 mL に溶解させた後、室温で 1 時間攪拌した。カルボキシレート調製後、1,4-dibromobutane 296 mg (1.37 mmol) を加え、室温で 15 時間攪拌、50 °C で 10 時間攪拌した。水を加え反応を停止させた後、塩基性条件下、diethylether で 3 回抽出、食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。次いで溶媒を減圧留去した後、過剰に用いた 1,4-dibromobutane を減圧留去(47 °C /2.0 kPa)した。カラムクロマトグラフィー(TLC / sol. CH_2Cl_2 , Rf value : 0.65)で精製後、ポンプアップを行った。

白色固体である **EGDPhA** を収量 469 mg、収率 97.7% で得た。

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$: ppm) : δ 7.34-7.31 (m, 10H, Ph), 6.33, 5.88 (d, $J = 1.2$ Hz, 2H, $CH_2=C(Ph)CO_2$), 4.26-4.23 (m, 4H, $CO_2-CH_2-CH_2$), 1.80-1.77 (m, 4H, $CH_2-CH_2-CH_2$).

1H -NMR : Fig. 2.5.8.

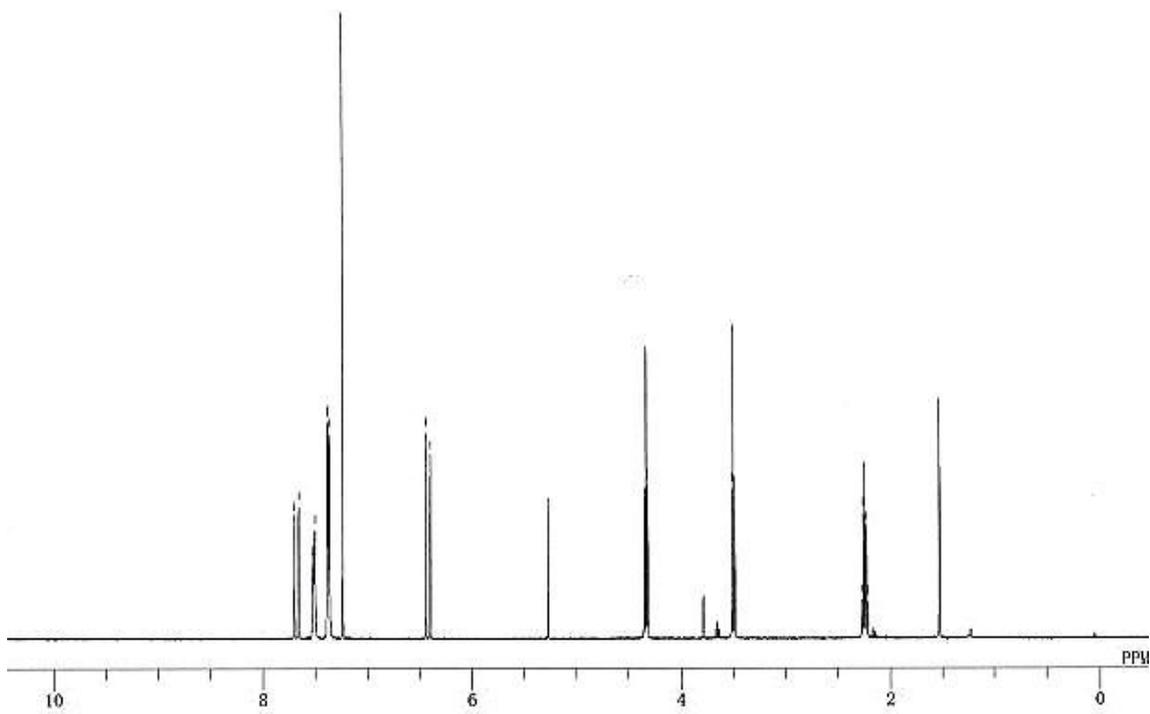
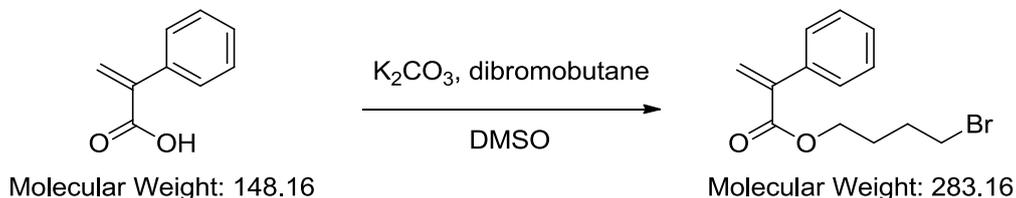


Fig. 2.5.8. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **EGDPPhA**.

2.5.9. 4-bromobutyl 2-phenylacrylate (**BrPhA**)の合成



50 mL ナス型フラスコに **PhAA** 593 mg (4.00 mmol)、 K_2CO_3 1.20 g (8.30 mmol) を秤とり、asetone 20 mL に溶解させた後、室温で 1 時間攪拌した。カルボキシレート調製後、**dibromobutane** 3.89 g (18.0 mmol) を加え、14 時間加熱還流を行った。反応溶液をろ過後、溶媒を減圧留去し、 CH_2Cl_2 に溶解させた。ろ過により得られた固体を水に溶解させた後、 CH_2Cl_2 溶液と合わせ CH_2Cl_2 で 3 回抽出を行った。精製水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去した後、過剰に用いた 1,4-dibromobutane の減圧留去を行った。カラムクロマトグラフィー (TLC / sol. Hexane : CH_2Cl_2 = 1:1, Rf value : 0.40) で精製後ポンプアップを行った。

白色固体である **EGDPhA** を収量 1.07 g、収率 94.3% で得た。

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$: ppm) : δ 7.42-7.33 (m, 5H, Ph), 6.36, 5.90 (d, J = 1.2 Hz, 2H, $CH_2=C(Ph)CO_2$), 4.27 (t, J = 6.3 Hz, 2H, $CO_2-CH_2-CH_2$), 3.43 (t, J = 6.4 Hz, 2H, CH_2-CH_2-Br), 2.00-1.93 (m, 2H, $CH_2-CH_2-CH_2$), 1.91-1.84 (m, 2H, $CH_2-CH_2-CH_2$).

1H -NMR : Fig. 2.5.9.

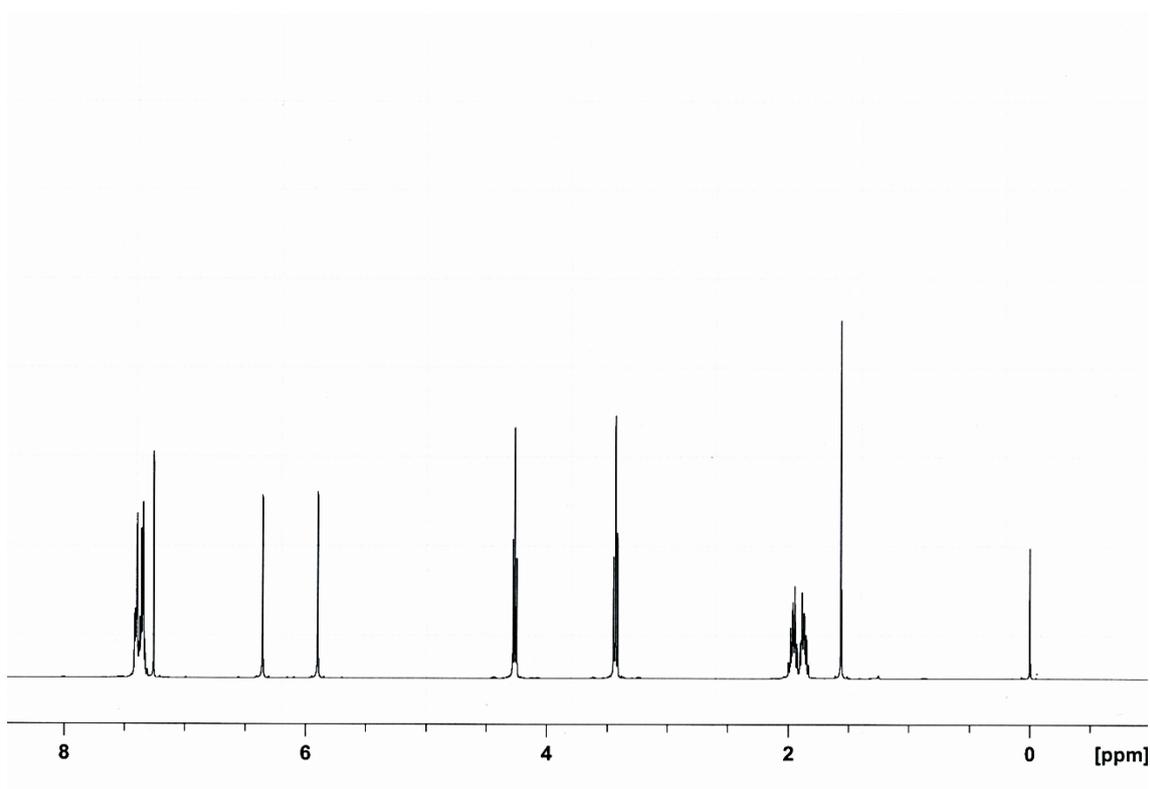
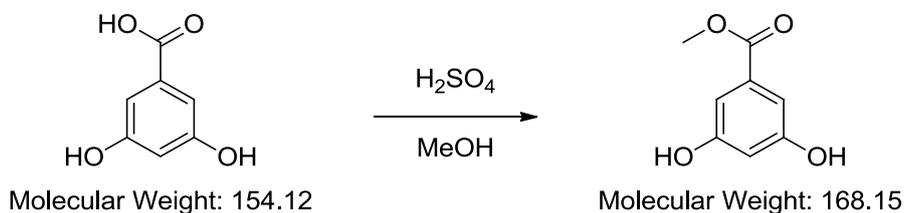


Fig. 2.5.9. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **BrPhA**.

2.5.10. methyl 3,5-dihydroxybenzoate (**3,5-OH COOMe**)の合成



窒素雰囲気下、100 mL 二口ナス型フラスコに 3,5-dihydroxybenzoic acid 7.71 g (50.0 mmol)を秤とり無水 MeOH 40mL に溶解させた。次いで conc. H₂SO₄ 1 mL を徐々に加え、8 時間加熱還流を行った。反応溶液をゆっくり飽和重曹水に加え反応を停止させた。AcOEt で 3 回抽出後、飽和食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去した後、ポンプアップを行った。

淡黄色固体である **3,5-OH COOMe** を収量 7.96 g、収率 94.7% で得た。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃: ppm) : δ 6.85 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H, Ph), 6.40 (t, *J* = 2.3 Hz, 1H, Ph), 3.78 (s, 3H, CO₂-CH₃).

¹H-NMR : Fig. 2.4.10.

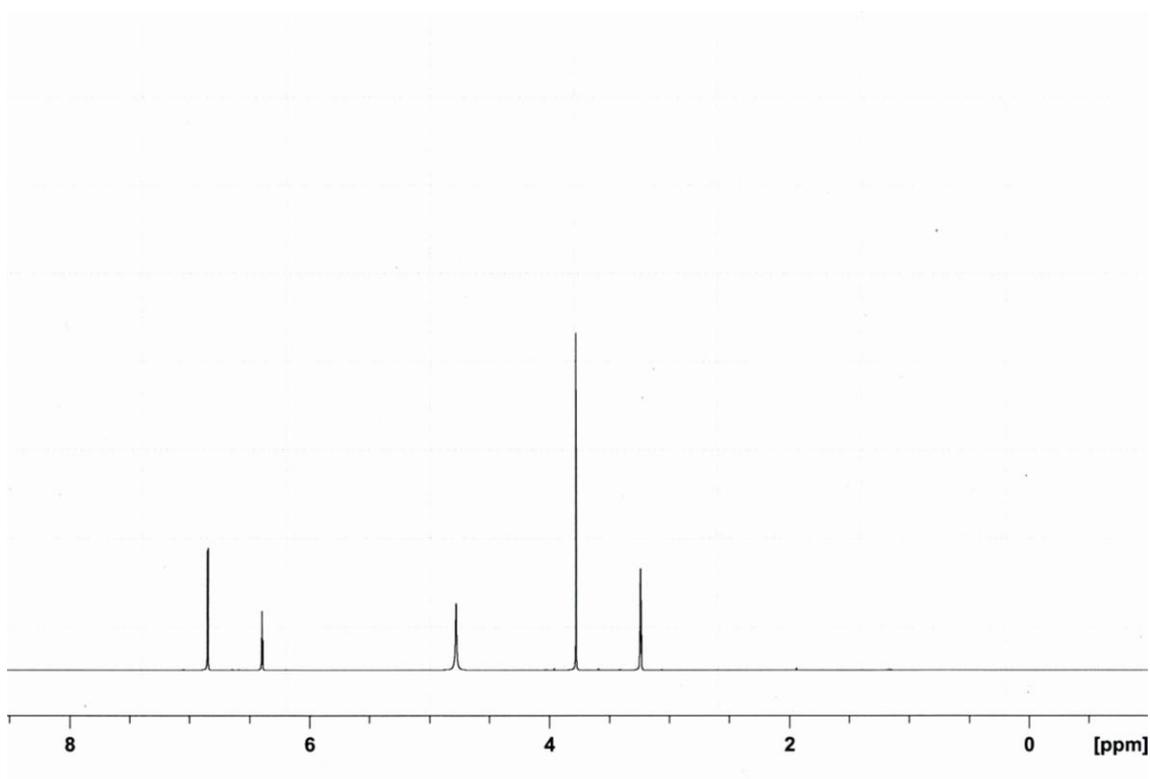


Fig. 2.5.10. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **3,5-OH COOMe** in CD_3OD .

2.5.11. methyl 3,5-bis((tert-butyldimethylsilyl)oxy)benzoate (**3,5-TBS COOMe**)の合成



窒素雰囲気下 100 mL 二口ナス型フラスコに **3,5-OH COOMe** 7.52 g (44.7 mmol)、imidazole 9.13 g (134.1 mmol)を秤とり DMF 20 mL に溶解させた。DMF 30 mL に溶解させた TBDMSCl 16.17 g (107.3 mmol)を徐々に加え、室温で 12 時間攪拌、TLC で反応の完結を確認後、飽和重曹水を加え反応を停止させた。hexane で 3 回抽出後、食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去した後、ポンプアップを行った。

淡黄色油状物質である **3,5-TBS COOMe** を定量的に得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 : ppm) : δ 7.12 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H, Ph), 6.52 (t, $J = 2.3$ Hz, 1H, Ph), 3.88 (s, 3H, $\text{CO}_2\text{-CH}_3$), 0.98 (s, 18H, Si- ^tBu), 0.20 (s, 12H, Si- $(\text{CH}_3)_2$).

$^1\text{H-NMR}$: Fig. 2.5.11.

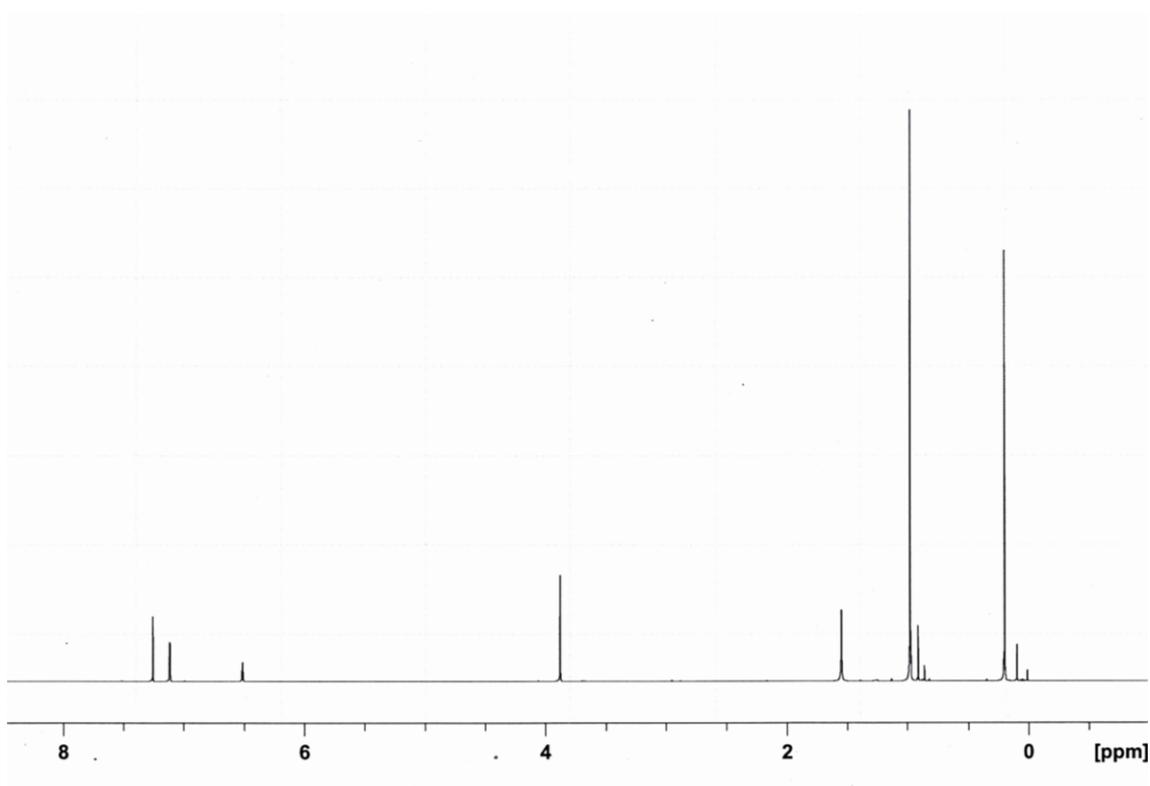
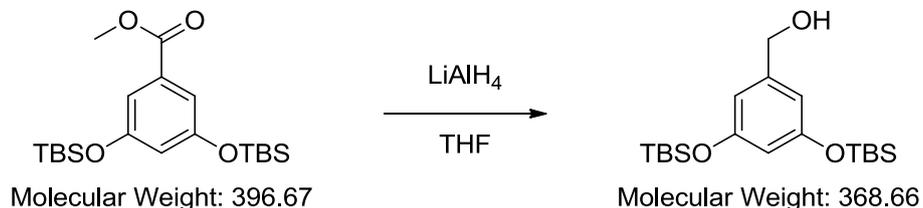


Fig. 2.5.11. ^1H -NMR spectrum of **3,5-TBS COOMe**.

2.5.12. (3,5-bis((tert-butyldimethylsilyl)oxy)phenyl)methanol (**3,5-TBS COH**)の合成



窒素雰囲気下、50 mL 二口ナス型フラスコに無水 THF 15 mL を秤とった後、 LiAlH_4 569 mg (15.0 mmol) を徐々に加えた。無水 THF 15 mL に溶解させた **3,5-TBS COOMe** 3.97 g (10.0 mmol) を 0 °C で 10 分かけて滴下、室温に戻し 30 分攪拌した後、2 時間加熱還流を行った。水 0.6 mL をゆっくり加え LiAlH_4 をクエンチした。次いで、15 wt% NaOH aq. 0.6 mL、水 1.8 mL を加え静置した後、セライトを用いた吸引ろ過を行った。ろ液に精製水を加え有機層を分取、水層を diethylether で 3 回抽出後、有機層を合わせ食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去した後、ポンプアップを行った。

白色ワックス状物質である **3,5-TBS COH** を収量 2.05 g、収率 55.7% で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 : ppm) : δ 6.47-6.42 (m, 2H, Ph), 6.27-6.25 (m, 1H, Ph), 4.58 (s, 2H, Ph- CH_2 -OH), 0.97 (s, 18H, Si- ^tBu), 0.18 (s, 12H, Si-(CH_3) $_2$).

$^1\text{H-NMR}$: Fig. 2.5.12.

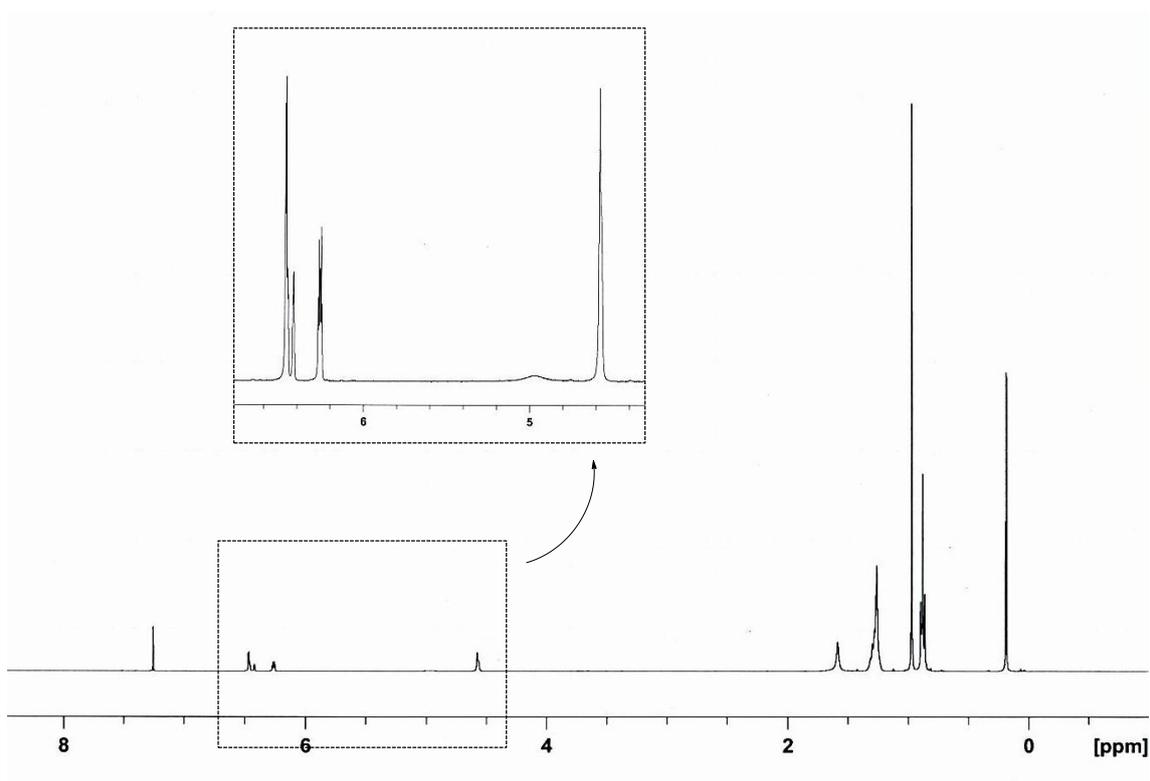
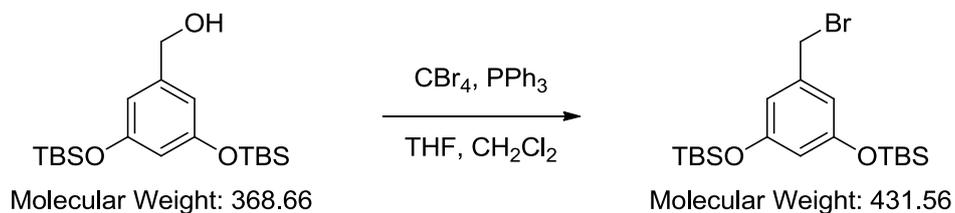


Fig. 2.5.12. ^1H -NMR spectrum of **3,5-TBS COH**.

2.5.13. ((5-(bromomethyl)-1,3-phenylene)bis(oxy))bis(tert-butyl dimethylsilane)

(3,5-TBS CBr)の合成

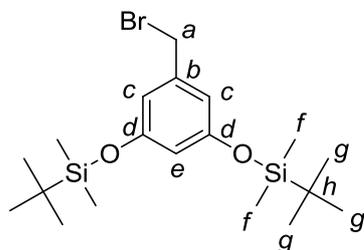


窒素雰囲気下、50 mL 二口ナス型フラスコに imidazole 228 mg (3.35 mmol)、 CBr_4 2.96 g (8.91 mmol)を秤とり THF/ CH_2Cl_2 [1:2]を 6 mL 加え溶解させた。THF/ CH_2Cl_2 [1:2] 12 mL に溶解させた PPh_3 2.05 g (7.80 mmol)を 0 °C で 10 分かけて滴下した。次いで、THF/ CH_2Cl_2 [1:2] 12 mL に溶解させた **3,5-TBS COH** 2.05 g (5.57 mmol)を 0 °C で 10 分かけて滴下した後、室温に戻し 14 時間攪拌した。 PPh_3 を加えるとすぐに溶液は黄色になり、**3,5-TBS COH** を加えると系は白濁した。 MeOH を加え反応を停止させ、溶媒を減圧留去した。得られた油状物質を飽和 MeOH 溶液とした後、hexane で 3 回抽出後、 $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ [1:2]で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去した後、析出した $\text{PPh}_3=\text{O}$ をろ過した。カラムクロマトグラフィー(TLC / sol. hexane, R_f value : 0.25)で精製後、ポンプアップを行った。

白色固体である **3,5-TBS CBr** を収量 963 mg、収率 40.0% で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 : ppm) : δ 6.49 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H, Ph), 6.26 (t, $J = 2.2$ Hz 1H, Ph), 4.53 (s, 2H, Ph- CH_2 -Br), 0.97 (s, 18H, Si- ^tBu), 0.19 (s, 12H, Si-(CH_3) $_2$).

^{13}C -NMR (400 MHz, CDCl_3 ; ppm) : δ 156.6 (d), 139.4 (b), 114.1 (c or e), 112.1 (c or e), 33.4 (a), 25.7 (g), 18.2 (h), -4.4 (f).



^1H -NMR : Fig. 2.5.13.a. ^{13}C -NMR : Fig. 2.5.13.b. IR : Fig. 2.5.13.c.

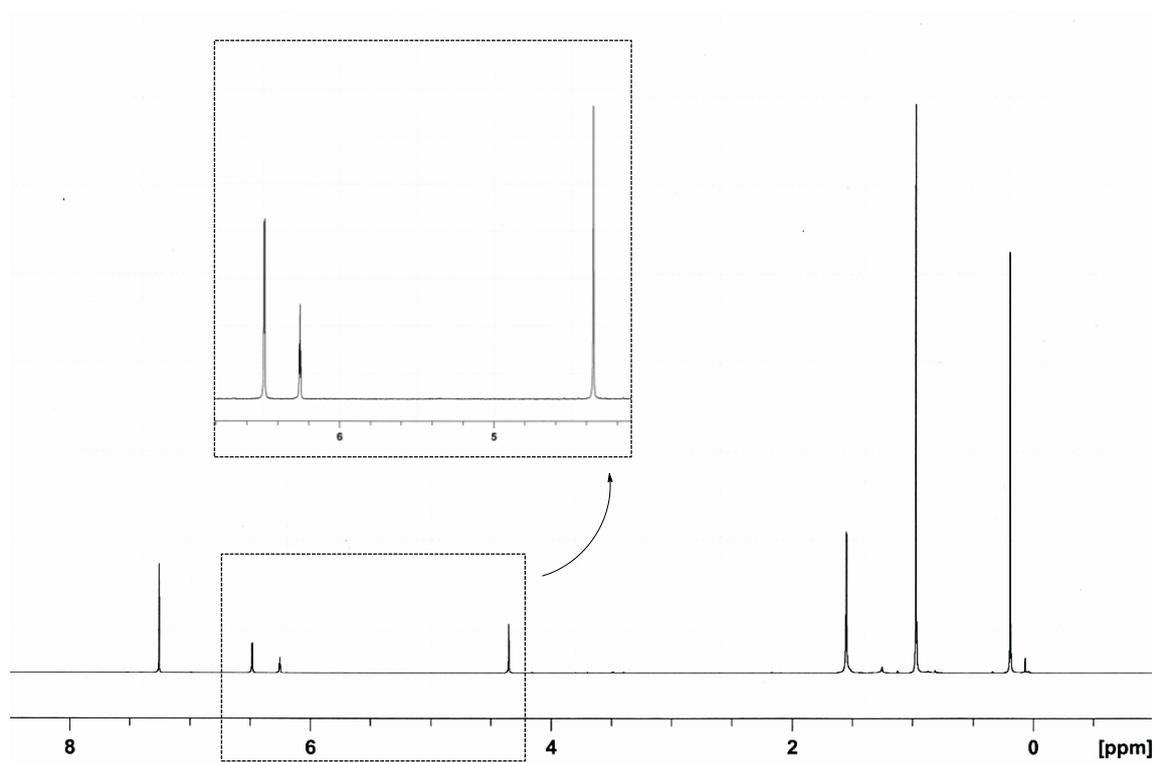


Fig. 2.5.13.a. ^1H -NMR spectrum of **3,5-TBS CBr**.

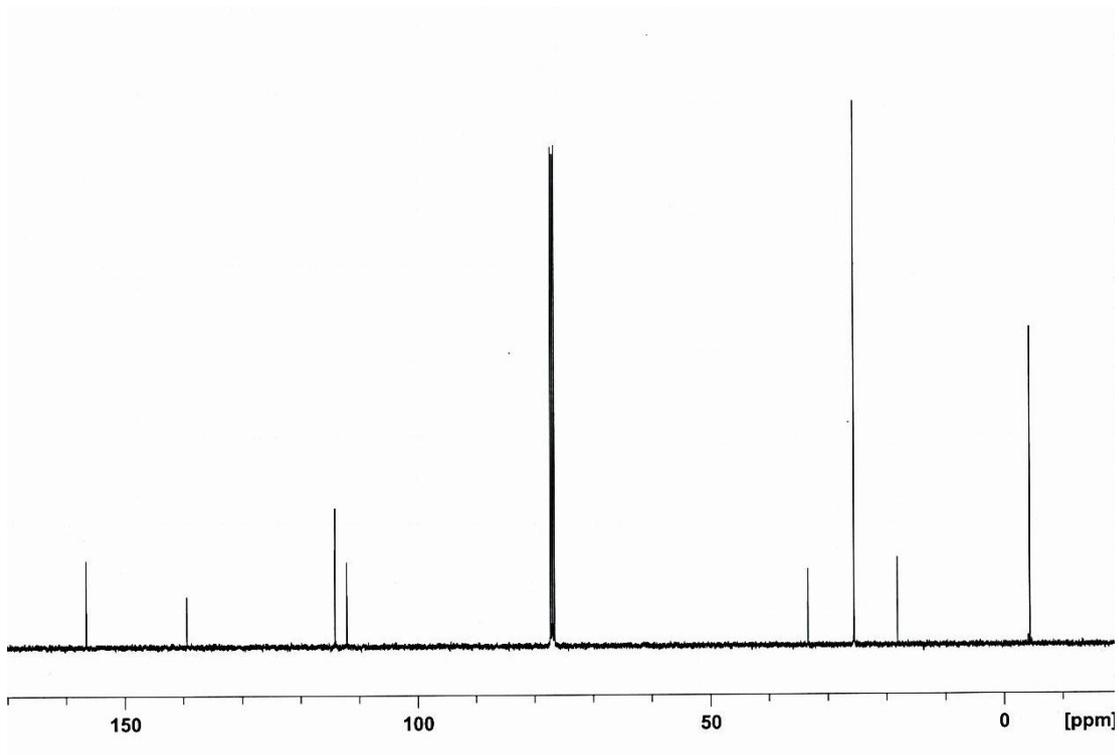


Fig. 2.5.13.b. ^{13}C -NMR spectrum of **RfCinBr**.

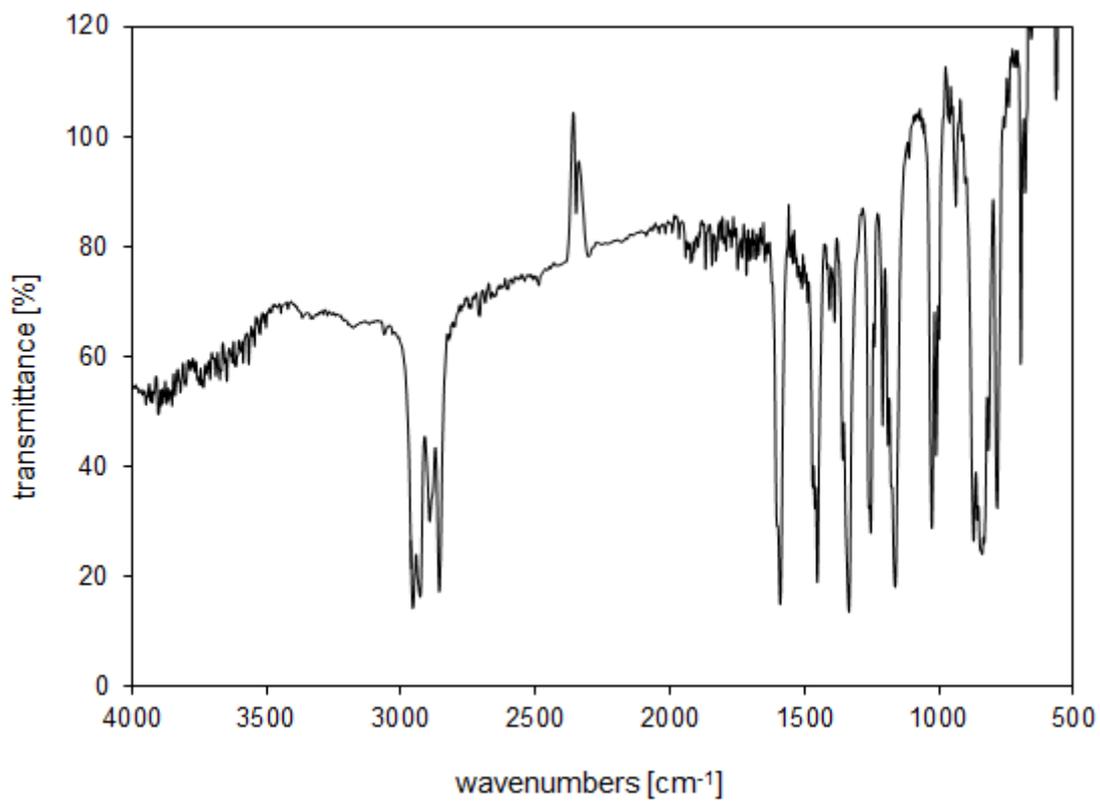
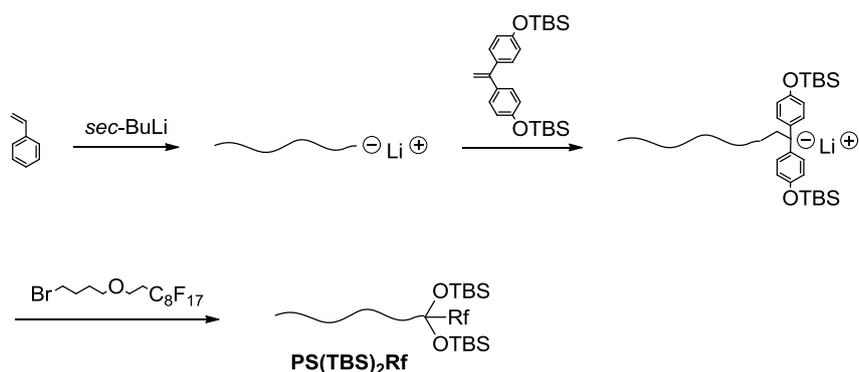


Fig. 2.5.13.c. IR chart of **3,5-TBS CBr**.

2.6. アニオン重合

重合はすべて真空バルブ付丸底フラスコ中、高真空下で行った。

2.6.1. *sec*-BuLi を開始剤とした片末端官能基化 PS ($\text{PS}(\text{TBS})_2\text{Rf}$) の合成



THF 溶媒中での styrene のアニオン重合は重合速度が非常に速いため、分子量分布の狭い PS を合成するには滴下順序が重要な因子となる。このため以下の方法で styrene の重合を行った。

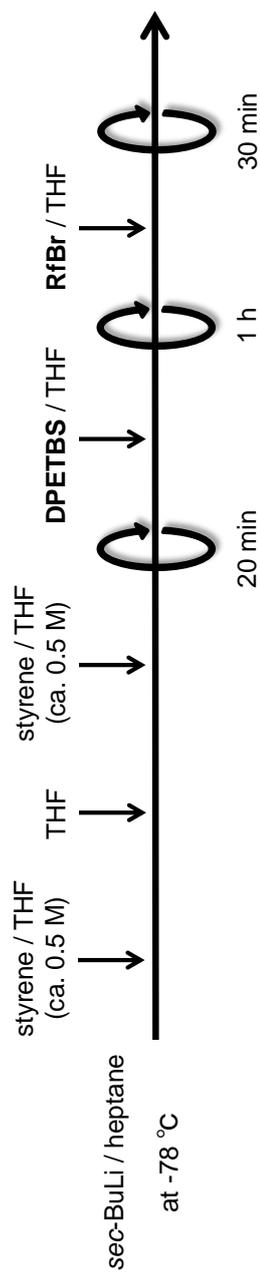
開始剤として *sec*-BuLi / heptane を用い、 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ で styrene / THF (ca.0.5 M) をよく攪拌しながら少量加え 3-5 量体を形成させた。次に系内の温度が上がらないように注意しながら THF を徐々に加え、溶液量を滴下する styrene / THF の 5 倍以上に増やした後、目的重合度となる styrene / THF (ca.0.5 M) を加え 20 分間重合を行った。次いで DPETBS_2 / THF を徐々に加え 1 時間反応させた後、 RfBr / THF を加え 30 分間反応させた。 DPETBS_2 を加えるとすぐに DPE アニオンが生成し、系内は濃赤色に呈した。 RfBr を加えると系の色は徐々に薄くなり、約 1 分後に無色透明となった。

得られた反応溶液を大量の MeOH に注ぎポリマーを沈殿させた。MeOH への再沈殿操作を 2 回繰り返した後、benzene 溶液からの凍結乾燥を行い精製した (Table 2.6.1.)。

Table 2.6.1. End-functionalization of living PS with **DPETBS**₂ followed by the reaction **RfBr** in THF at -78 °C^a

type	Styrene (mmol)	sec-BuLi (mmol)	KNaph (mmol)	DPETBS ₂ (mmol)	RfBr (mmol)	Functionality (%) ^b		$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n ^c
						TBS groups	Rf groups	calcd.	obsd. ^b	
PS(TBS) ₂ Rf	20.0	0.40	-	0.60	0.80	quant.	96.0	6.2	5.8	1.14
PS(TBS) ₄ Rf ₂	20.0	-	0.55	1.04	1.04	quant.	98.0	8.4	8.9	1.10

^a Yield of polymer was always quantitative. ^b Determined by ¹H-NMR ^c Determined by SEC.



$^1\text{H-NMR}$ 測定(Fig.2.6.1.)と GPC 測定(Fig.2.6.2.)から、片末端に Rf 基と TBS 基で保護したヒドロキシ基を同時に有する、一次構造の明確な PS ($\text{PS}(\text{TBS})_2\text{Rf}$) を定量的に得たことを確認した。

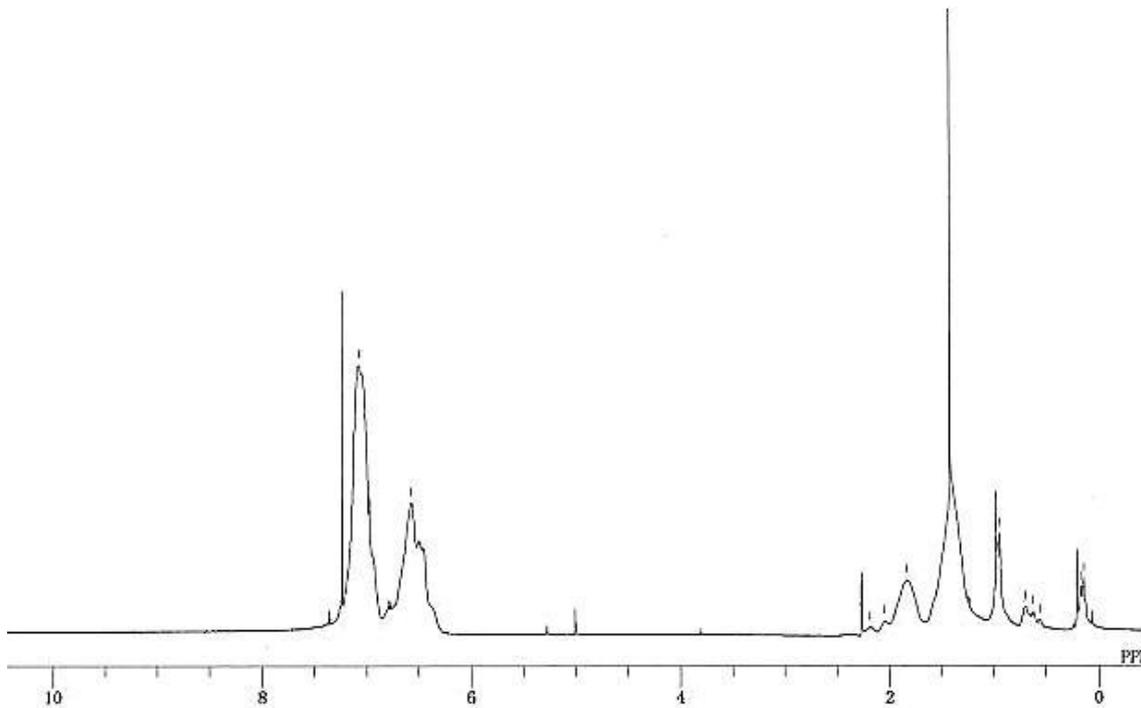


Fig. 2.6.1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{PS}(\text{TBS})_2\text{Rf}$.

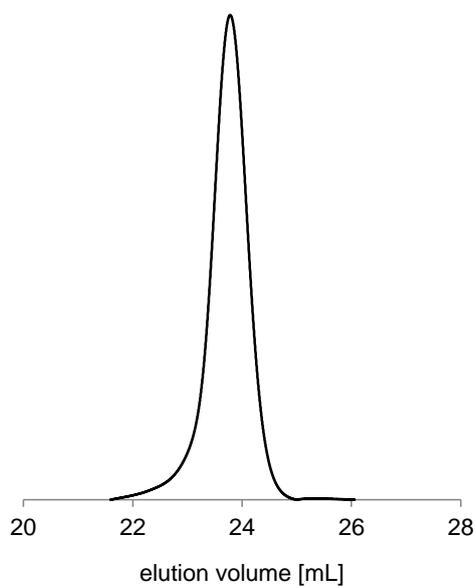
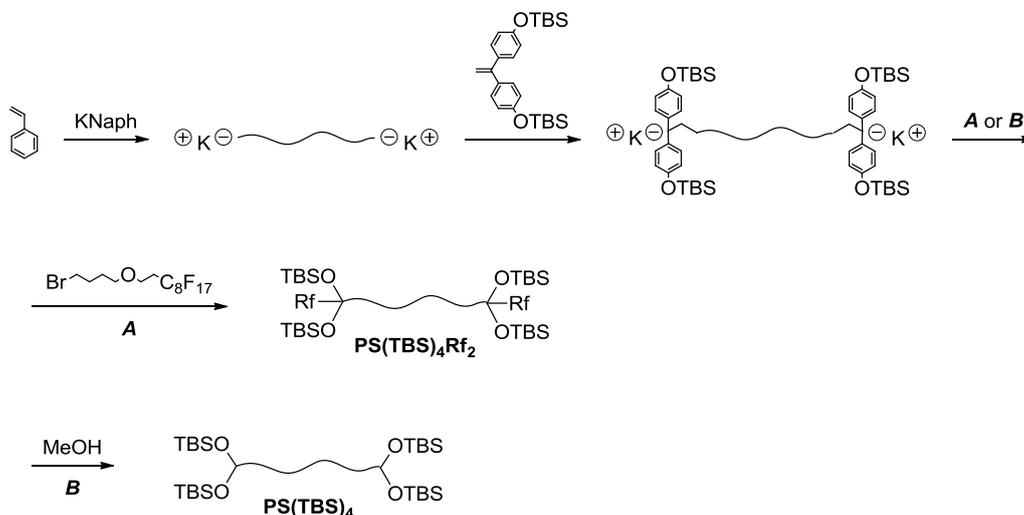


Fig. 2.6.2. GPC curve of $\text{PS}(\text{TBS})_2\text{Rf}$.

2.6.2. KNaph を開始剤とした両末端官能基化 PS ($\text{PS}(\text{TBS})_4\text{Rf}_2$, $\text{PS}(\text{TBS})_4$)の合成



開始剤として KNaph / THF を用い、 $-90\text{ }^\circ\text{C}$ で styrene / THF (ca.0.4 M) をよく攪拌しながら少量加え 5-8 量体を形成させた。次に系内の温度が上がらないように注意しながら、目的重合度となるよう styrene / THF (ca.2.5 M) を加え 20 分間重合を行った。次いで DPETBS_2 / THF を徐々に加え 1 時間反応させた。 DPETBS_2 を加えるとすぐに DPE アニオンが生成し、系内は濃赤色に呈した。

・ $\text{PS}(\text{TBS})_4\text{Rf}_2$ の合成 (path A)

精製した DPE アニオンに RfBr / THF を加え 30 分間反応させた。 RfBr を加えると系の色は徐々に薄くなり、約 1 分後に淡黄色透明となった。得られた反応溶液を大量の MeOH に注ぎポリマーを沈殿させた。MeOH への再沈殿操作を 2 回繰り返した後、benzene 溶液からの凍結乾燥を行い精製した(Table 2.6.1.)。

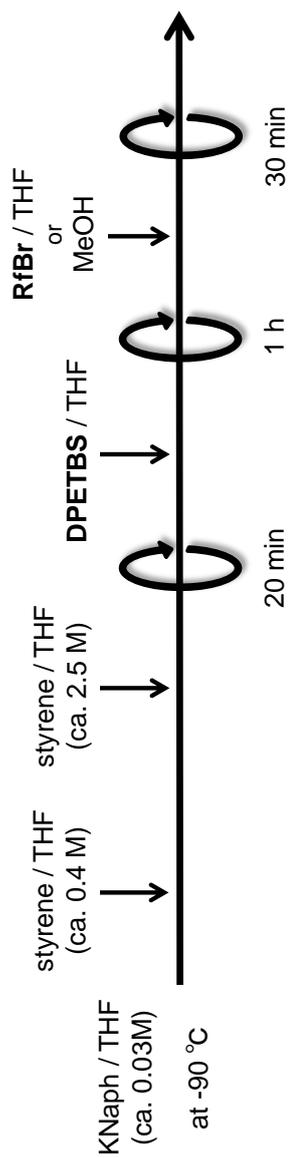
・ $\text{PS}(\text{TBS})_4$ の合成 (path B)

精製した DPE アニオンに高真空下 MeOH を加え反応を停止させた。得られた反応溶液を大量の MeOH に注ぎポリマーを沈殿させた。MeOH への再沈殿操作を 2 回繰り返した後、benzene 溶液からの凍結乾燥を行い精製した(Table 2.6.2.)

Table 2.6.2. End-functionalization of living PS with DPETBS₂ in THF at -90 °C^a

type	Styrene (mmol)	KNaph (mmol)	DPETBS ₂ (mmol)	Functionality (%) ^b		$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n ^c
				TBS groups	obsd. ^b	calcd.	obsd. ^b	
PS(TBS) ₄	10.0	0.19	0.29	quant.	11.7	13.4	1.12	
	11.0	0.10	0.18	quant.	23.8	25.5	1.15	

^a Yield of polymer was always quantitative. ^b Determined by ¹H-NMR ^c Determined by SEC.



$^1\text{H-NMR}$ 測定(Fig.2.6.3.)と GPC 測定(Fig.2.6.4.)から、両末端に Rf 基と TBS 基で保護したヒドロキシ基を同時に有する、一次構造の明確な PS ($\text{PS}(\text{TBS})_4\text{Rf}_2$) を定量的に得たことを確認した。

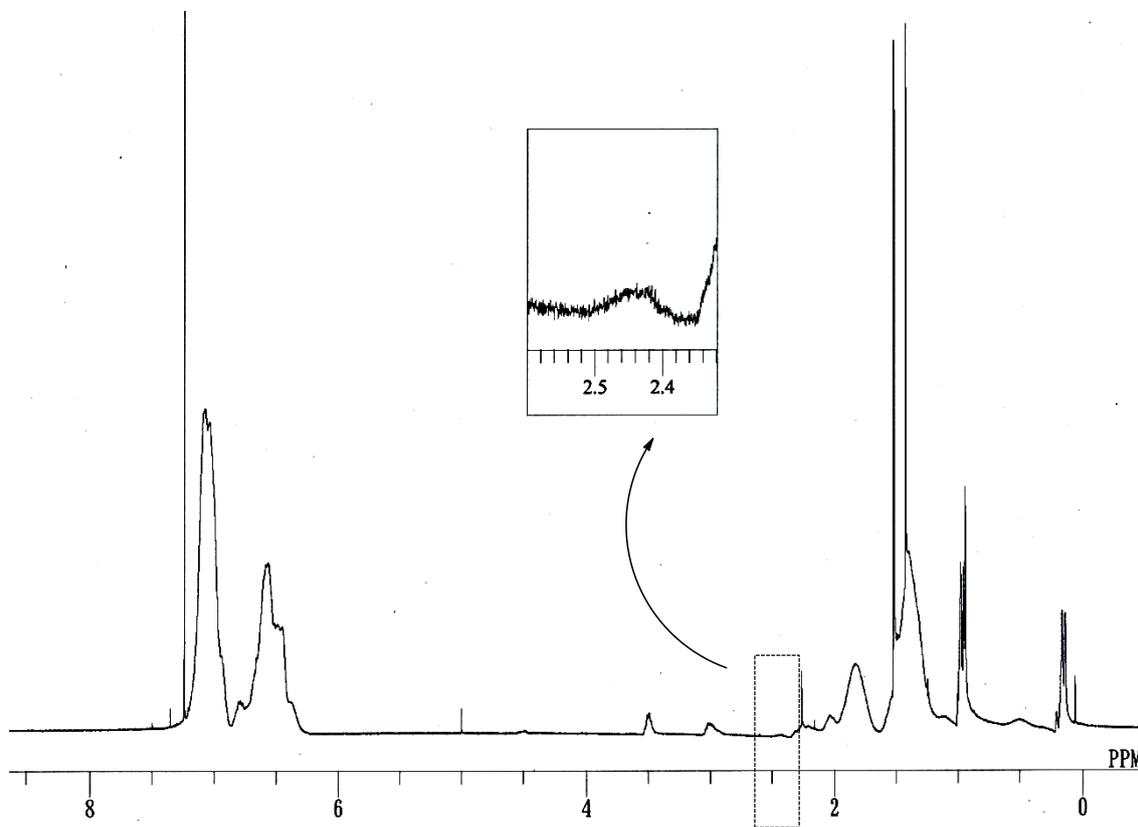


Fig. 2.6.3. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{PS}(\text{TBS})_4\text{Rf}_2$.

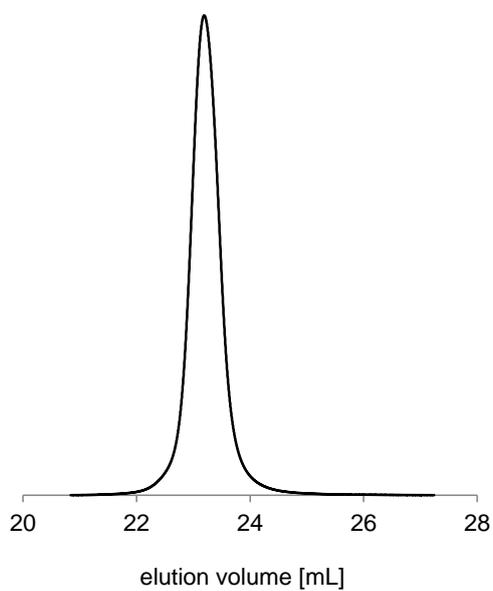


Fig. 2.6.4. GPC curve of $\text{PS}(\text{TBS})_4\text{Rf}_2$.

$^1\text{H-NMR}$ 測定(Fig.2.6.5., Fig.2.6.7.)と GPC 測定(Fig.2.6.6., Fig.2.6.8.)から、両末端に TBS 基で保護したヒドロキシ基を有する、一次構造の明確な PS ($\text{PS}(\text{TBS})_4$ [13.4k], $\text{PS}(\text{TBS})_4$ [25.5k])を定量的に得たことを確認した。

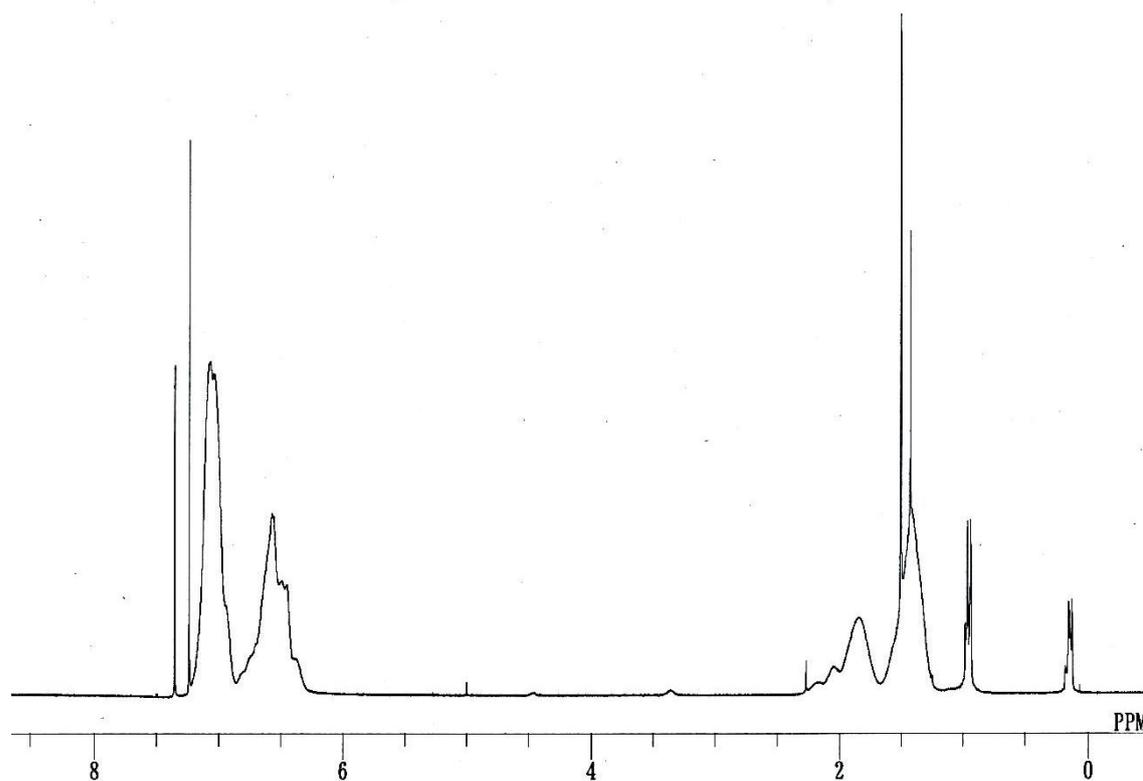


Fig. 2.6.5. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{PS}(\text{TBS})_4$ [13.4k].

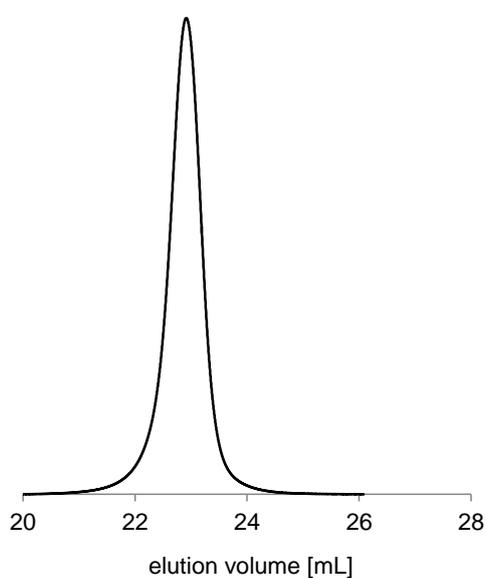


Fig. 2.6.6. GPC curve of $\text{PS}(\text{TBS})_4$ [13.4k].

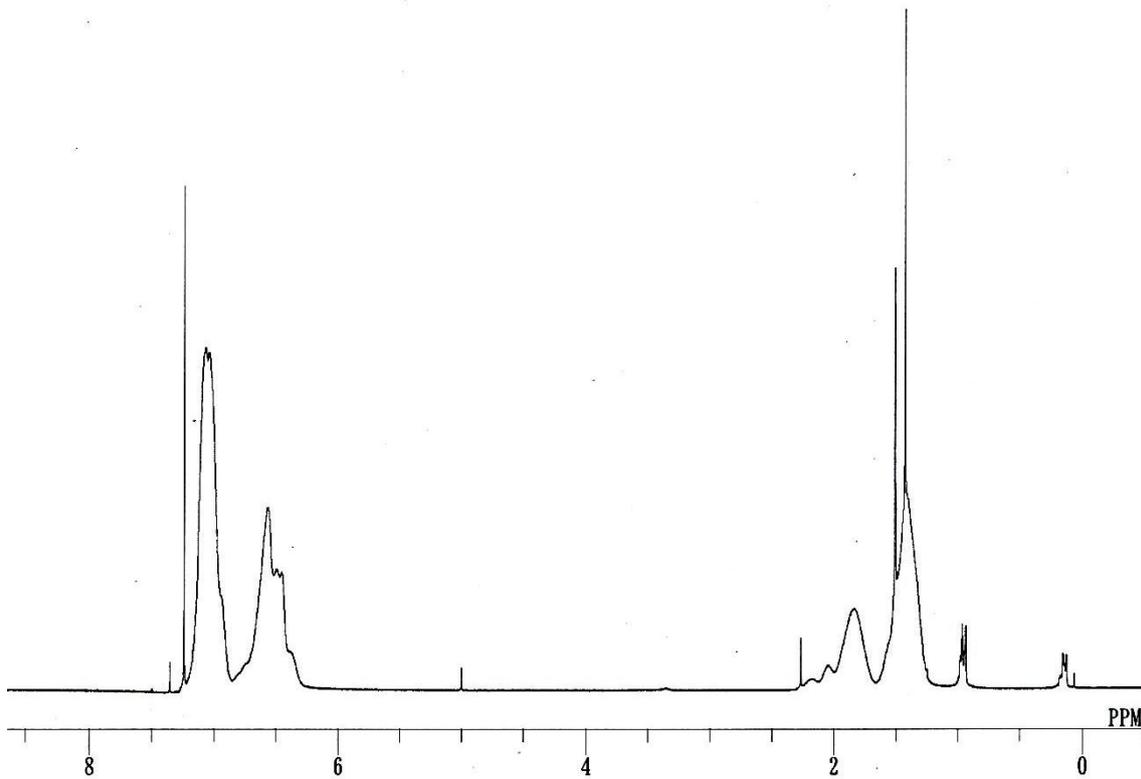


Fig. 2.6.7. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **PS(TBS)₄[25.5k]**.

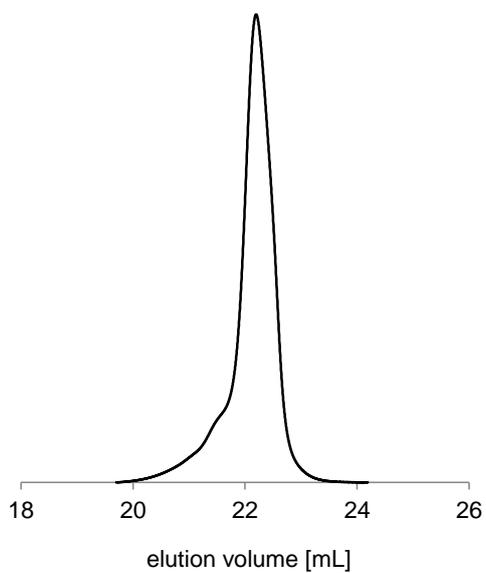
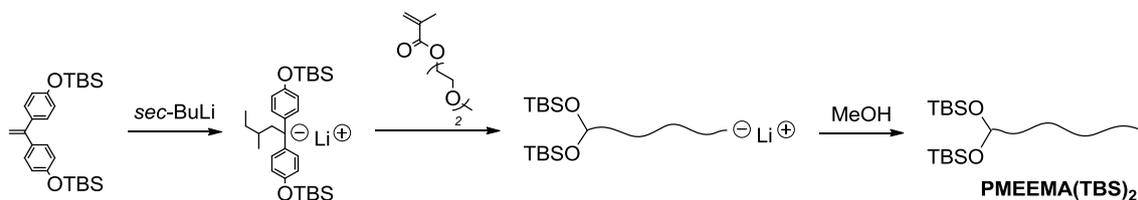


Fig. 2.6.8. GPC curve of **PS(TBS)₄[25.5k]**.

2.6.3. DPE アニオンを開始剤とした片末端官能基化 PMEEMA (PMEEMA(TBS)₂)

の合成



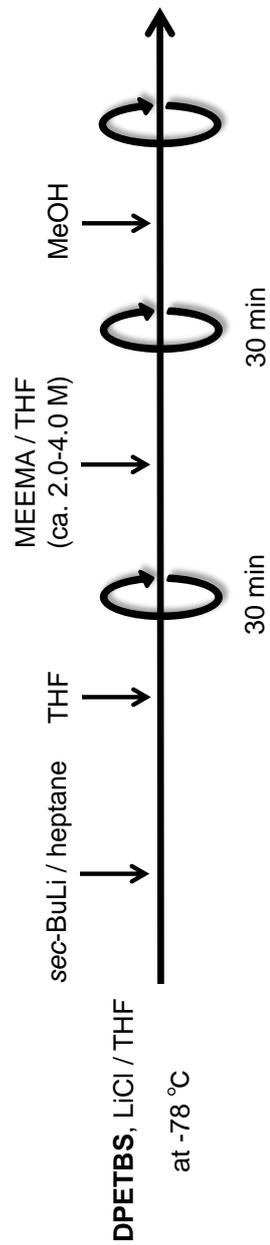
真空バルブ付き丸底フラスコに **DPETBS₂** を秤とり、benzene 溶液からの凍結乾燥を行った後、LiCl / THF と THF を加え希釈した(ca.1.0 M)。- 78 °Cで *sec*-BuLi / heptane を赤く色付くまで加えた後、*sec*-BuLi / heptane を計算量加え、開始剤となる DPE アニオンを調製した。次に系内の温度が上がらないように注意しながら、重合反応後の溶液が MEEMA に対して 1 M 以下になるよう THF を徐々に加えた。次いで MEEMA / THF (ca.2.0 - 4.0 M)を加え、30 分間重合を行った後、窒素雰囲気下 MeOH を加え反応を停止させた。MEEMA を加えると系の色はすぐに無色透明となった。

得られた反応溶液を大量の hexane に注ぎポリマーを沈殿させた。hexane への再沈殿操作を 2 回繰り返した後、benzene 溶液からの凍結乾燥を行い精製した (Table 2.6.3.)。

Table 2.6.3. Living anionic polymerization of end-functionalized PMEEMA with **DPETBS₂**^a

type	MEEEMA [mmol]	sec-BuLi [mmol]	LiCl [mmol]	DPETBS ₂ [mmol]	functionality [%] ^b		$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n ^c
					TBS groups		calc.	obs. ^b	
PMEEMA(TBS)₂	10.60	0.21	0.63	0.42	quant.	10.4	9.2	1.12	
	9.52	0.09	0.31	0.14	quant.	22.8	26.0	1.06	

^a Yield of polymer was always quantitative. ^b Determined by ¹H-NMR ^c Determined by SEC.



$^1\text{H-NMR}$ 測定(Fig.2.6.9., Fig.2.6.11.)と GPC 測定(Fig.2.6.10., Fig.2.6.12.)から、片末端に TBS 基で保護したヒドロキシ基を有する、一次構造の明確な PMEEMA ($\text{PMEEMA}(\text{TBS})_2$ [9.2k], $\text{PMEEMA}(\text{TBS})_2$ [26.0k])を定量的に得たことを確認した。

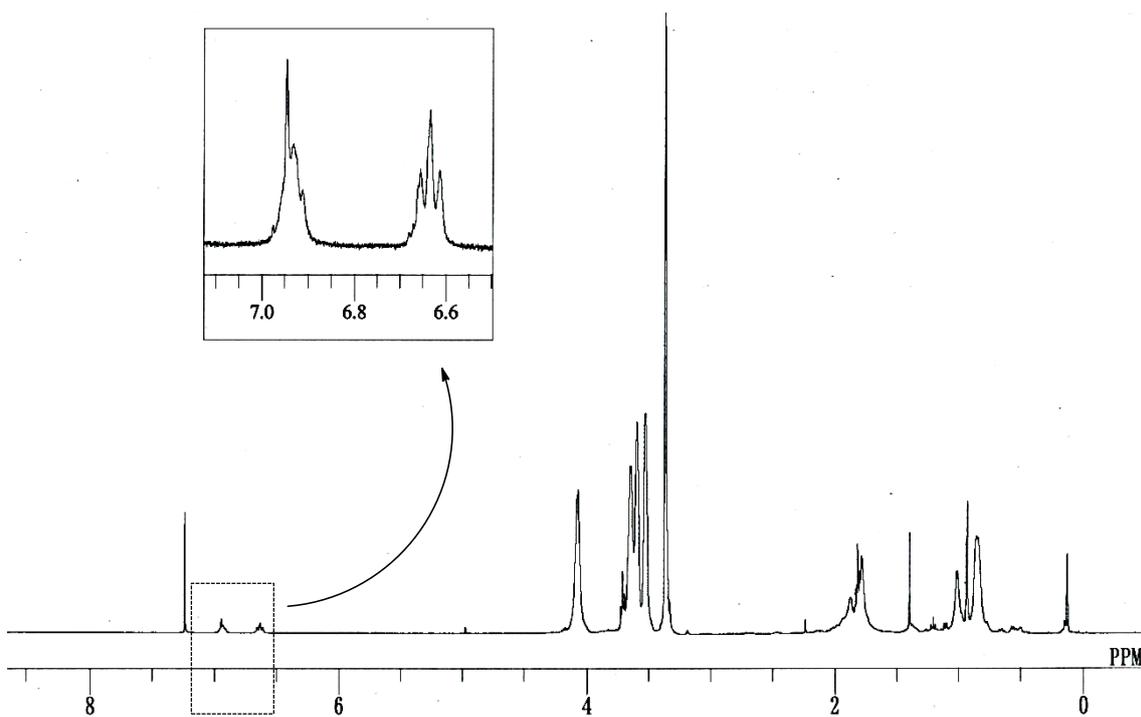


Fig. 2.6.9. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{PMEEMA}(\text{TBS})_2$ [9.2k].

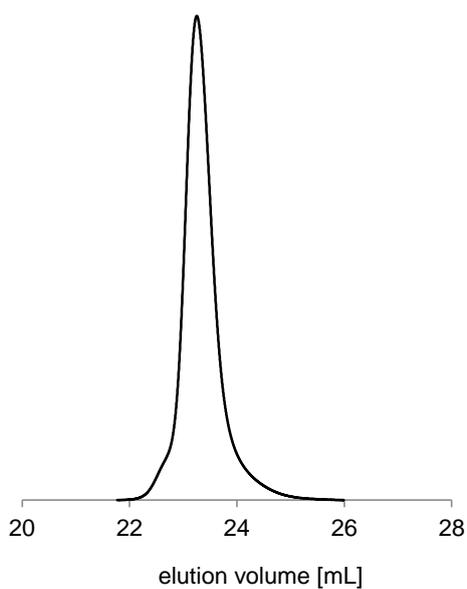


Fig. 2.6.10. GPC curve of $\text{PMEEMA}(\text{TBS})_2$ [9.2k].

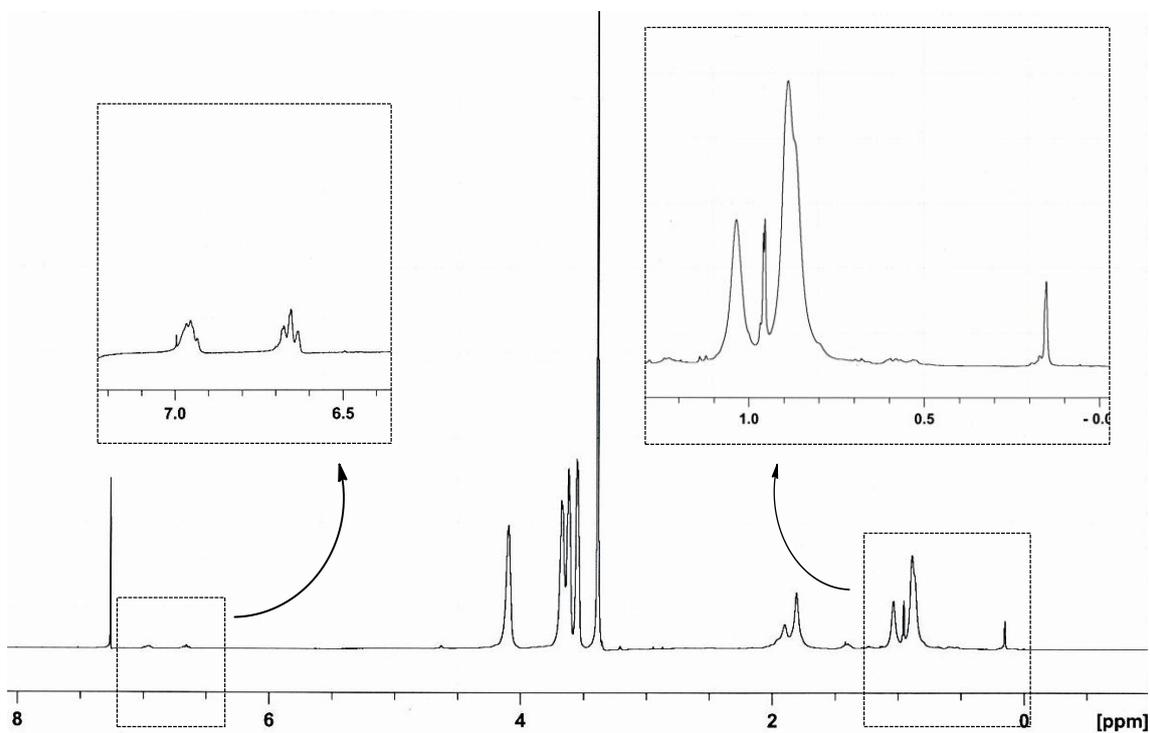


Fig. 2.6.11. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{PMEEMA}(\text{TBS})_2[26.0\text{k}]$.

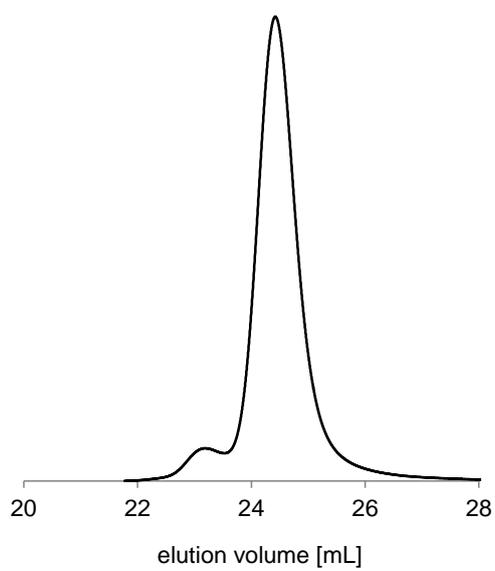
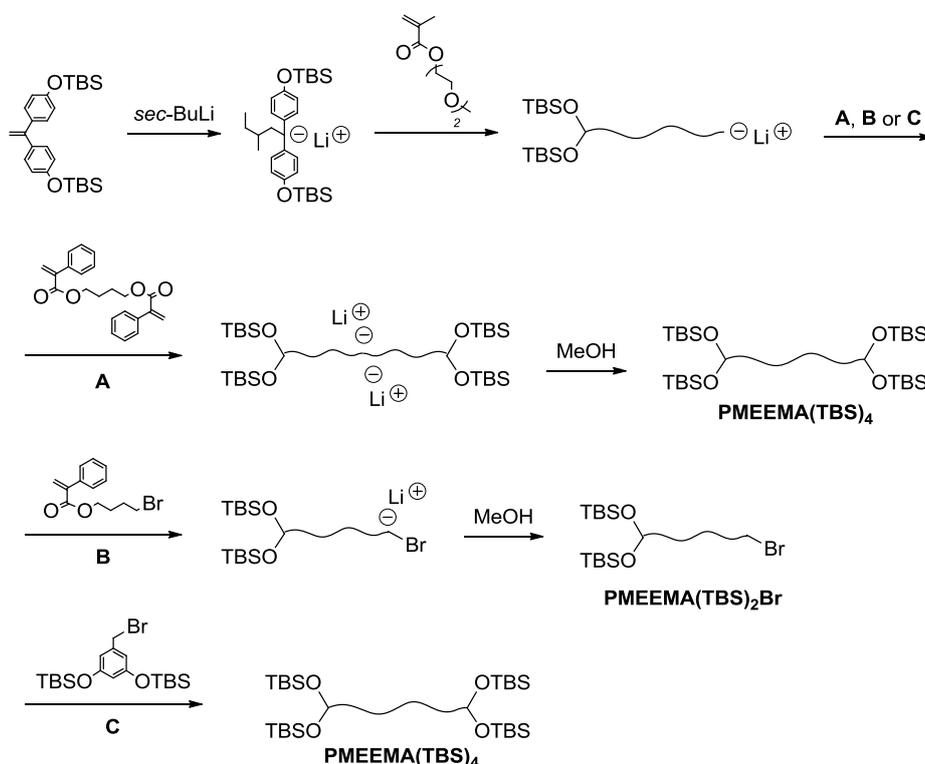


Fig. 2.6.12. GPC curve of $\text{PMEEMA}(\text{TBS})_2[26.0\text{k}]$.

2.6.4. DPE アニオンを開始剤とした両末端官能基化 PMEEMA (PMEEMA(TBS)₄) の合成



真空バルブ付き丸底フラスコに **DPETBS₂** を秤とり、benzene 溶液からの凍結乾燥を行った後、LiCl / THF と THF を加え希釈した(ca.1.0 M)。-78 °Cで *sec*-BuLi / heptane を赤く色付くまで加えた後、*sec*-BuLi / heptane を計算量加え、開始剤となる DPE アニオンを調製した。次に系内の温度が上がらないように注意しながら、重合反応後の溶液が MEEMA に対して 1 M 以下になるよう THF を徐々に加えた。次いで MEEMA / THF (ca.2.0 - 4.0 M)を加え、30 分間重合を行った後、phenylacrylate 誘導体(**EGDPhA** ; path A , **BrPhA** ; path B)または **3,5-TBS CBr** (path C)を加え反応させた。反応温度は-40 - -78 °C、反応時間は 3.5 - 14 h で行った。

得られた反応溶液を大量の hexane に注ぎポリマーを沈殿させた。hexane への再沈殿操作を 2 回繰り返した後、benzene 溶液からの凍結乾燥を行い精製した (Table 2.6.4.a. - Table 2.6.4.c.)。

Table 2.6.4.a. Living anionic polymerization of both-end-functionalized PMEEMA with **DPETBS₂** and **EGDPhA**^a

run	MEEMA [mmol]	sec-BuLi [mmol]	LiCl [mmol]	DPETBS₂ [mmol]	EGDPhA [mmol]	end-functionalized reaction		$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n^b	GPC area ratio [%] ^b
						temp. [°C]	time [h]	calc.	obs. ^b		
1	13.3	0.30	0.90	0.46	0.14	-40	8.0	17.5	15.1	1.05	72.1
									6.3	1.08	27.9
2	12.6	0.30	0.90	0.46	0.14	-40	8.0	16.5	15.9	1.06	60.4
									6.4	1.09	39.6

^a Yield of polymer was always quantitative. ^b Determined by SEC. GPC curves were bimodal.

Table 2.6.4.b. Living anionic polymerization of both-end-functionalized PMEEMA with **DPETBS₂** and **BrPhA**^a

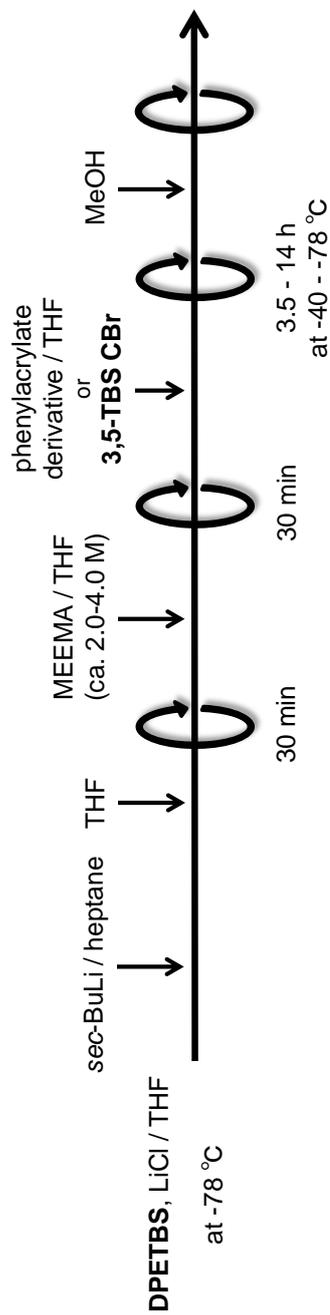
run	MEEMA [mmol]	sec-BuLi [mmol]	LiCl [mmol]	DPETBS₂ [mmol]	BrPhA [mmol]	end-functionalized reaction		$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n^b	GPC area ratio [%] ^b
						temp. [°C]	time [h]	calc.	obs. ^b		
3	10.0	0.10	0.50	0.13	0.80	-40	3.5	19.6	42.2	1.02	9.7
									22.7	1.04	90.3
4	10.6	0.13	0.40	0.18	0.34	-50	4.0	16.1	64.1	1.03	15.6
									32.5	1.07	84.4
5	8.5	0.08	0.27	0.12	0.62	-78	14.0	20.8	58.1	1.02	14.2
									30.2	1.06	85.8

^a Yield of polymer was always quantitative. ^b Determined by SEC. GPC curves were bimodal.

Table 2.6.4.c. Living anionic polymerization of both-end-functionalized PMEEMA with **DPETBS₂** and **3,5-TBS CBr**^a

run	MEEMA [mmol]	sec-BuLi [mmol]	LiCl [mmol]	DPETBS ₂ [mmol]	3,5-TBS CBr [mmol]	functionality [%] ^b		$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n ^c
						TBS groups	obs. ^b	calc.	obs. ^b	
6	12.10	0.14	0.42	0.22	0.34	quant.	17.0	21.4	1.07	
7	8.40	0.08	0.31	0.13	0.11	quant.	20.5	23.0	1.06	

^a Yield of polymer was always quantitative. ^b Determined by ¹H-NMR ^c Determined by SEC.



2官能性の **EGDPhA** を用いた run 1,2 では、ポリマーの収率は定量的であったが GPC 測定の結果、低分子量体の生成が確認された(Fig. 2.6.13.)。低分子量体の分子量は、計算分子量の約 0.5 倍であることから、**EGDPhA** と反応しなかった PMEEMA ホモポリマーだと考えられる。**EGDPhA** の当量調整が非常に難しく、**EGDPhA** に対してリビングポリマーが過剰、もしくは不足するため PMEEMA のホモポリマーが生成すると考察される(Fig. 2.6.14.)。そこで分別沈殿操作を行い、ホモポリマー除去を試みたが、目的ポリマーと同様の溶解性を示すため、目的ポリマーの単離を行うことは出来なかった。

また、**BrPhA** を用いた run 3 - 5 では GPC 測定の結果、副反応による高分子量体の生成が確認された (Fig. 2.6.13.)。高分子量体のピークはメインピークの約 2 倍の分子量であることから、副生成物はポリマー2分子のカップリング物であり、リビングポリマー鎖末端のエノラートイオンが、ポリマー鎖末端のアルキルブロマイドと反応したものだと考えられる(Fig. 2.6.15.)。そこで分別沈殿操作を行い、高分子量体の除去を試みたが、目的ポリマーと同様の溶解性を示すため、目的ポリマーの単離を行うことは出来なかった。

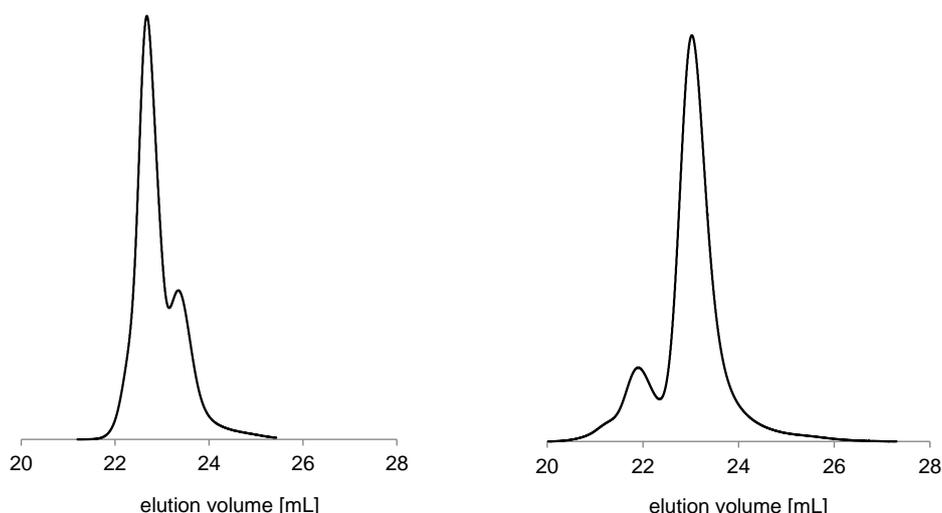


Fig. 2.6.13. GPC curve of both-end-functionalized PMEEMA (a) run 2, (b) run 3.

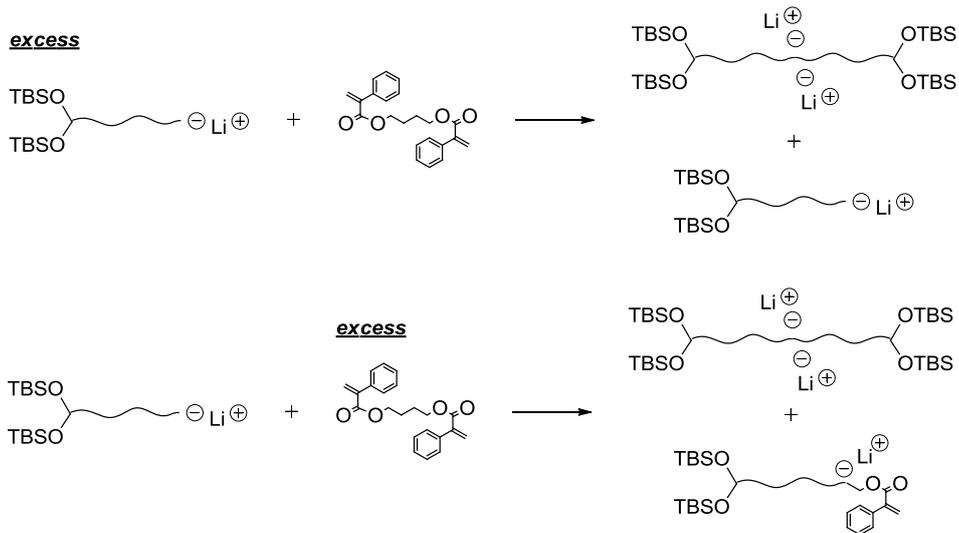


Fig. 2.6.14. Reaction of living polymer and **EGDPhA**.

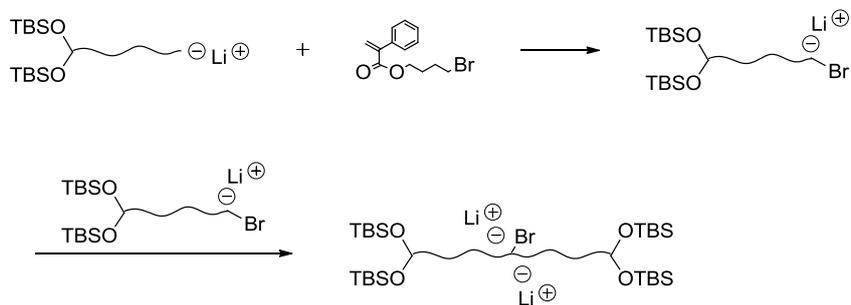


Fig. 2.6.15. Side reaction of living polymer and **BrPhA**.

一方で、**3,5-TBS CBr** を用いた run 6,7 では、 $^1\text{H-NMR}$ 測定(Fig.2.6.16.)と GPC 測定(Fig.2.6.17.)から、両末端に TBS 基で保護したヒドロキシ基を有する、一次構造の明確な **PMEEMA (PMEEMA(TBS)₄)** を定量的に得たことを確認した。

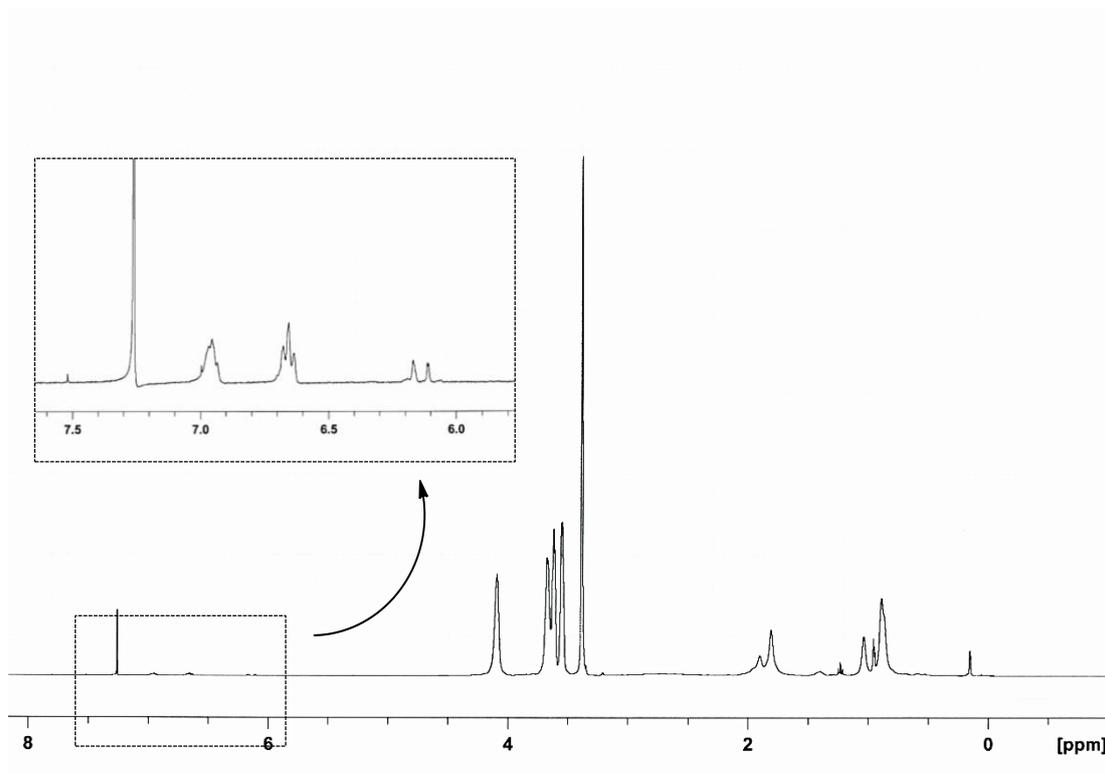


Fig. 2.6.16. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{PMEEMA}(\text{TBS})_4$ (run 6).

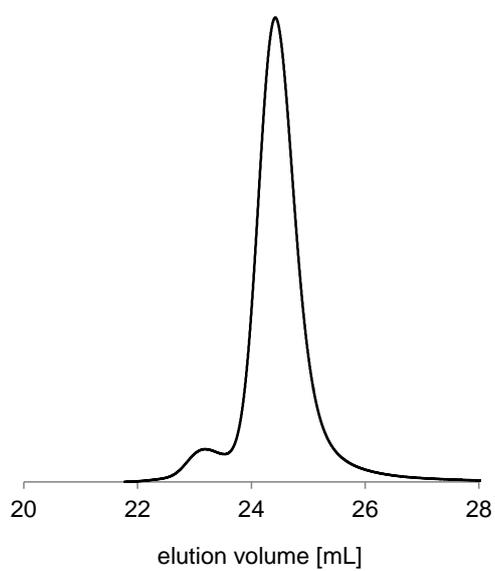
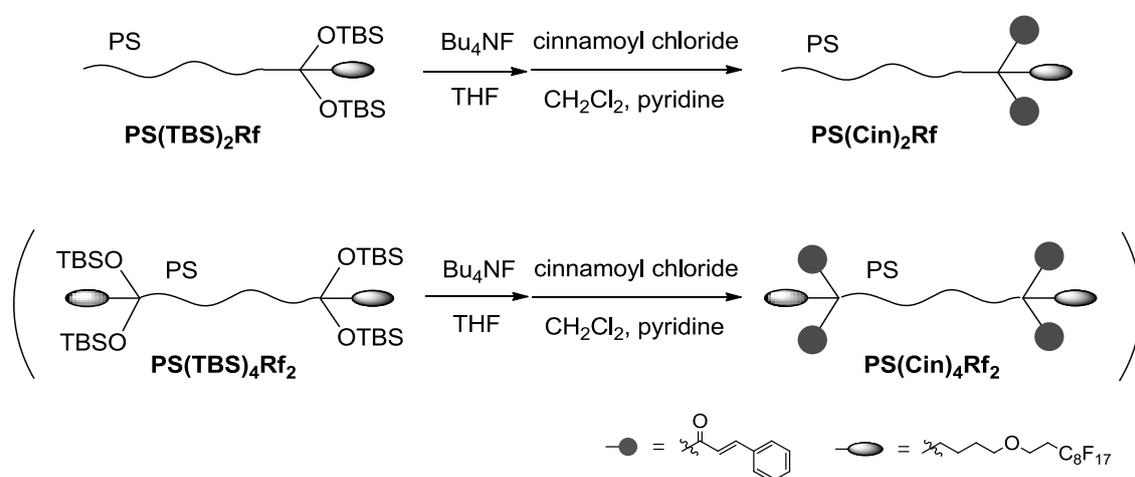


Fig. 2.6.12. GPC curve of $\text{PMEEMA}(\text{TBS})_4$ (run 6).

2.7. 高分子反応

脱保護反応によりポリマー鎖末端のヒドロキシ基を再生後、末端変換反応(エステル化またはエーテル化反応)を用いてシンナモイル基及び Rf 化シンナモイル基の導入を行った。

2.7.1. カルボン酸クロライドによるエステル化反応(PS 鎖末端への Cin の導入)



片末端に TBS 基と Rf 基を同時にを有する $\text{PS(TBS)}_2\text{Rf}$ と両末端に TBS 基と Rf 基を同時にを有する $\text{PS(TBS)}_4\text{Rf}_2$ をそれぞれ脱保護後、cinnamoyl chloride を用いシンナモイル基の導入を行った。脱保護反応後及びエステル化反応後の $^1\text{H-NMR}$ spectrum 及び GPC 曲線を(Fig. 2.7.1. – Fig. 2.7.8.)に示す。

まず、TBS 基の脱保護反応を行った。合成した $\text{PS(TBS)}_2\text{Rf}$ 1.40 g (0.32 mmol) を秤とり THF 20 mL に溶解させた。そこに $\text{TBAF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.50 g (1.60 mmol ; TBS 基に対して 2.5 当量)を加え室温で 3 時間攪拌した。系の色は $\text{TBAF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を加えると徐所に薄黄色に変化した。反応後、溶媒を減圧留去し得られたポリマーを少量の THF に溶解させ後、溶液を大量の MeOH に注ぎポリマーを沈殿させた。

大量の MeOH へ注ぐ再沈殿操作を 2 回繰り返した後、benzene 溶液からの凍結乾燥を行い精製した。

$^1\text{H-NMR}$ spectrum より TBS 基に起因するシグナル($\text{Si-}(\text{CH}_3)_2$, 0.2-0.3 ppm、または $\text{Si-}^t\text{Bu}$, 1.0-1.2 ppm)が完全に消失していることから、脱保護反応が定量的に進行していること、反応前後で GPC 曲線は変化しておらず、架橋等の副反応が起きていないことを確認し、**PS(OH)₂Rf** を収率 96.0% で得た。

次にエステル化反応を行った。**PS(OH)₂Rf** 1.12 g (0.28 mmol)を benzene 溶液からの凍結乾燥により精製した後、窒素雰囲気下、滴下ロートを用い pyridine 1 mL を加え、 CH_2Cl_2 15 mL に溶解させた。次に CH_2Cl_2 5 mL に溶解させた cinnamoyl chloride 702 mg (4.20 mmol; -OH 基に対して 7.5 当量)を 0 °C で 15 分かけて滴下後、室温で 17 時間攪拌した。cinnamoyl chloride を滴下するとすぐに溶液は橙色になり系は白濁したが、室温で反応中は橙色透明になった。反応溶液を大量の MeOH に注ぎ白色ポリマーを沈殿させて得た。得られたポリマーを cyclohexane に溶解させ、大量の冷却 MeOH への再沈殿操作を 2 回を行い benzene 溶液からの凍結乾燥により精製した。

$^1\text{H-NMR}$ spectrum からシンナモイル基の導入は定量的であった。また、反応前後で GPC 曲線は **PS(Cin)₂Rf** 共に変化しておらず、架橋等の副反応が起きていないことを確認し、**PS(Cin)₂Rf** を収率 89.5% で得た。

PS(Cin)₄Rf₂ も同様の手法により合成を行い **PS(OH)₄Rf₂** を収率 96.4%、**PS(Cin)₄Rf₂** を収率 77.8% で得た。脱保護反応は定量的に進行、シンナモイル基の導入率は 85.0 % であり、架橋等の副反応が起きていないことを確認した。

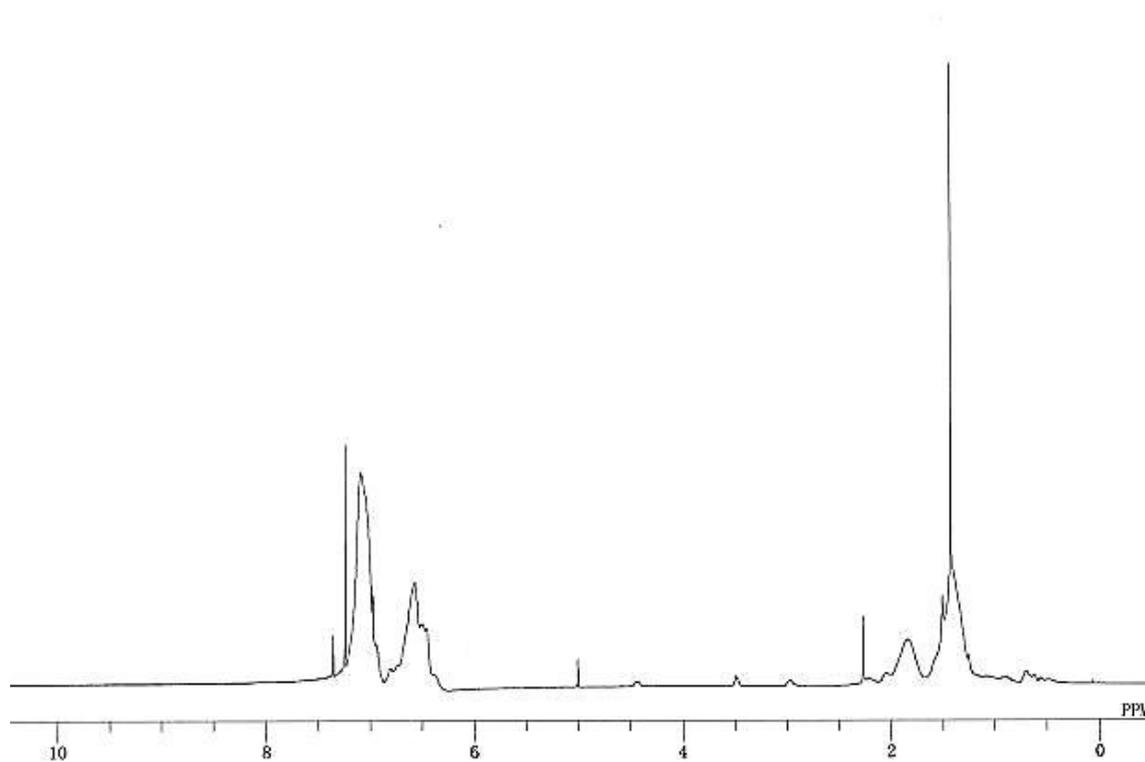


Figure 2.7.1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **PS(OH)₂Rf**.

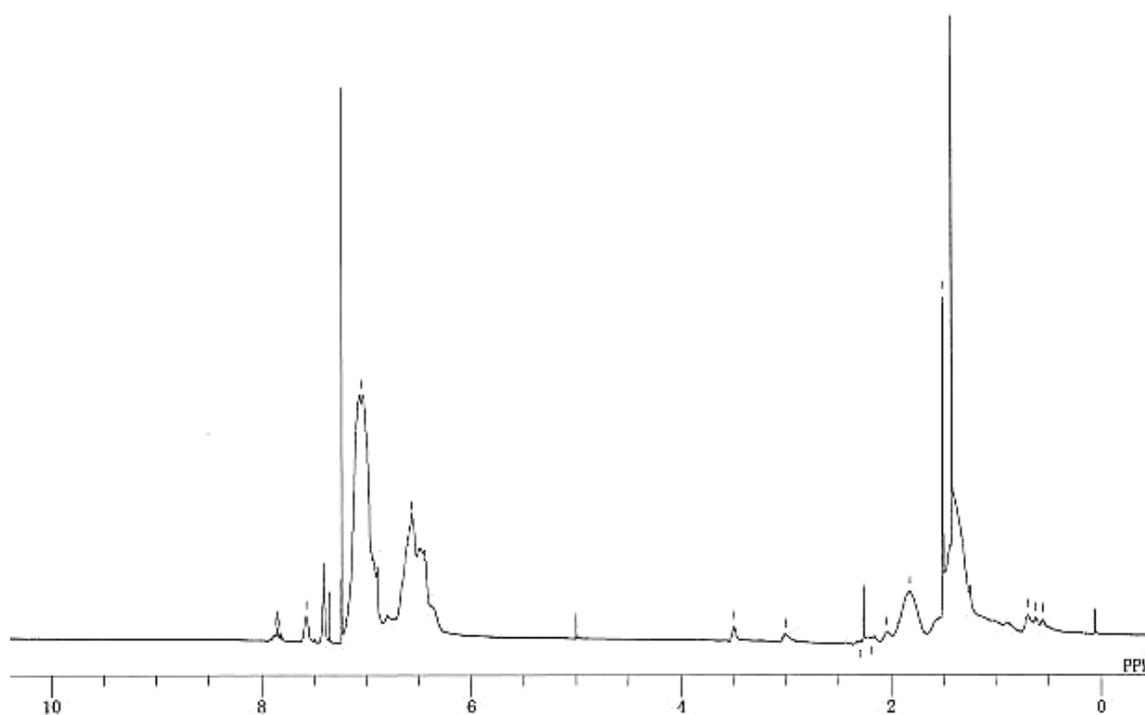


Figure 2.7.2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **PS(Cin)₂Rf**.

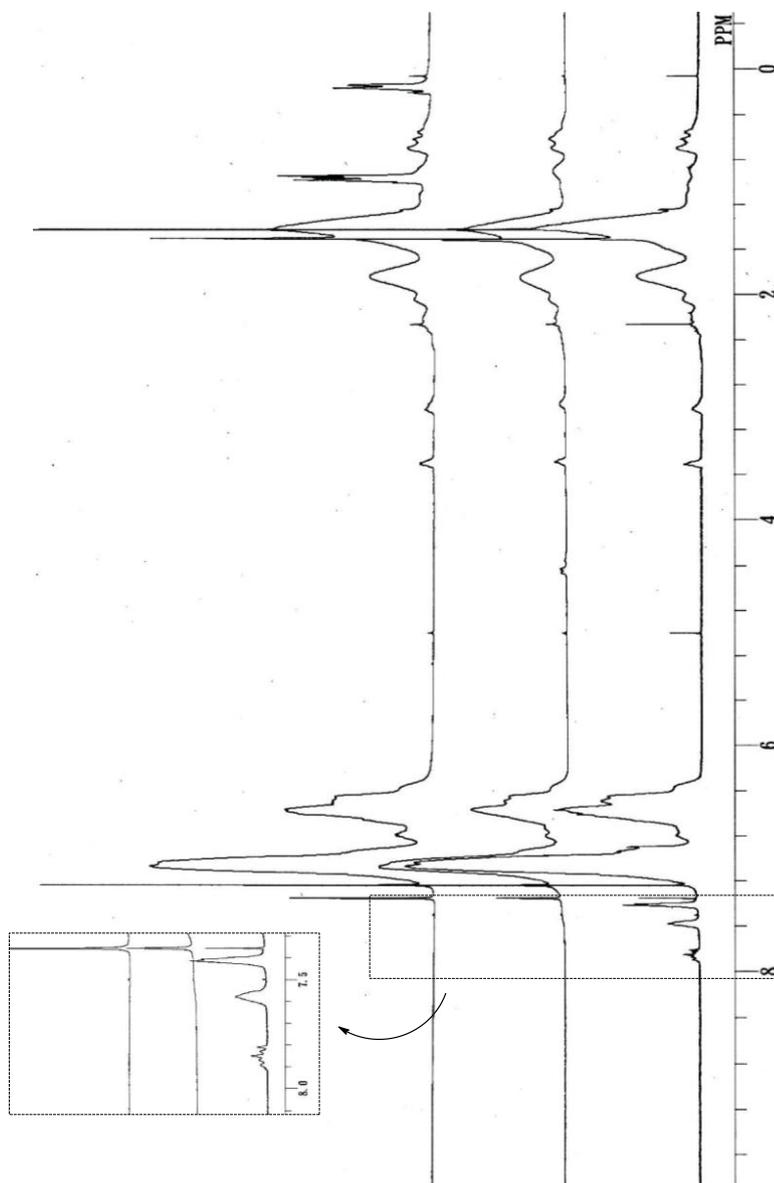


Fig. 2.7.3. ¹H-NMR spectra of end-functionalized PS after functional group transformations. **PS(TBS)₂Rf** (top), **PS(OH)₂Rf** (middle), **PS(Cin)₂Rf** (bottom).

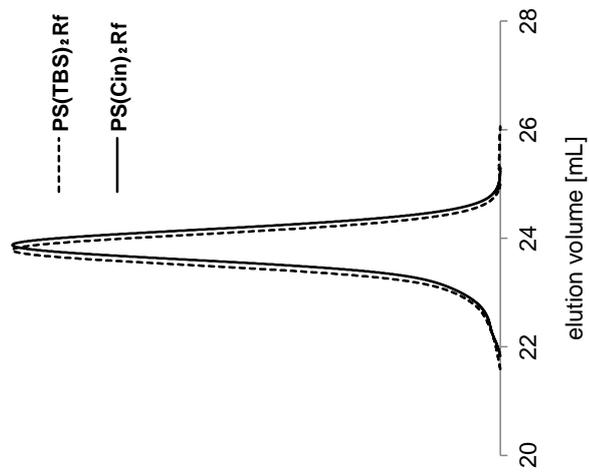


Fig. 2.7.4. GPC curves of end-functionalized PS after functional group transformations.

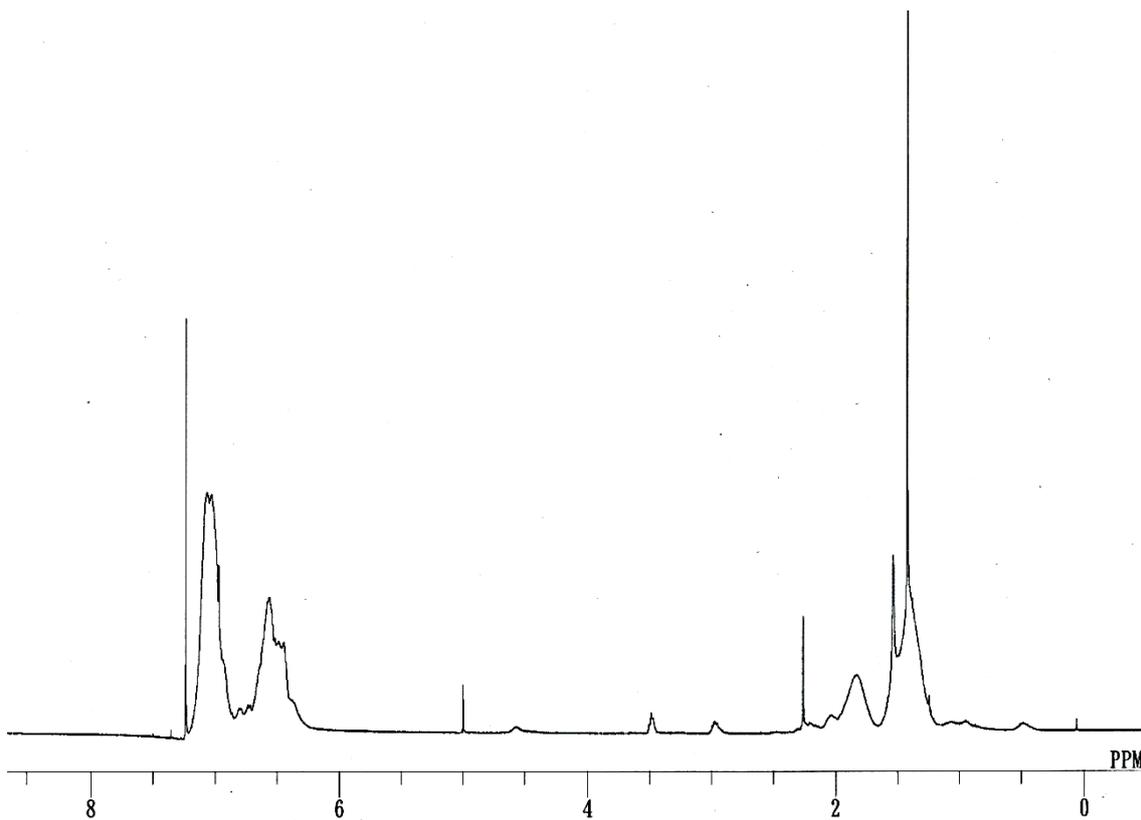


Figure 2.7.5. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{PS(OH)}_4\text{Rf}_2$.

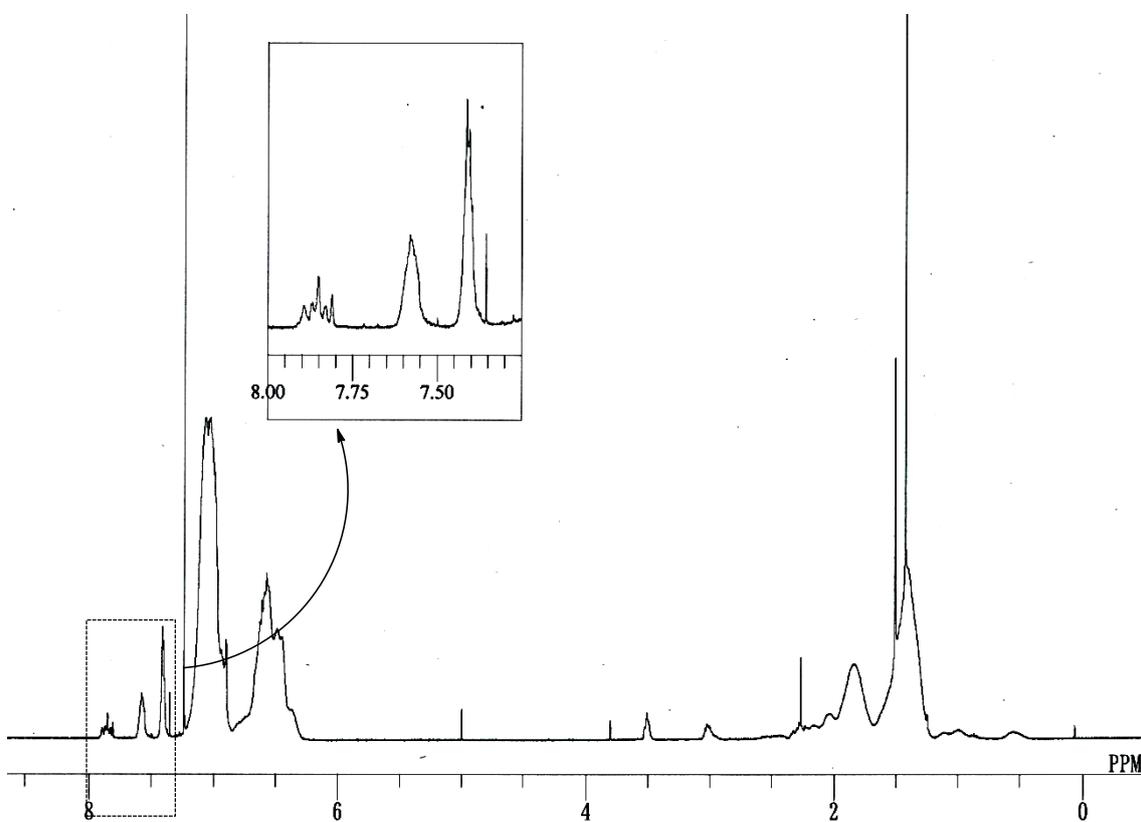


Figure 2.7.6. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{PS(Cin)}_4\text{Rf}_2$.

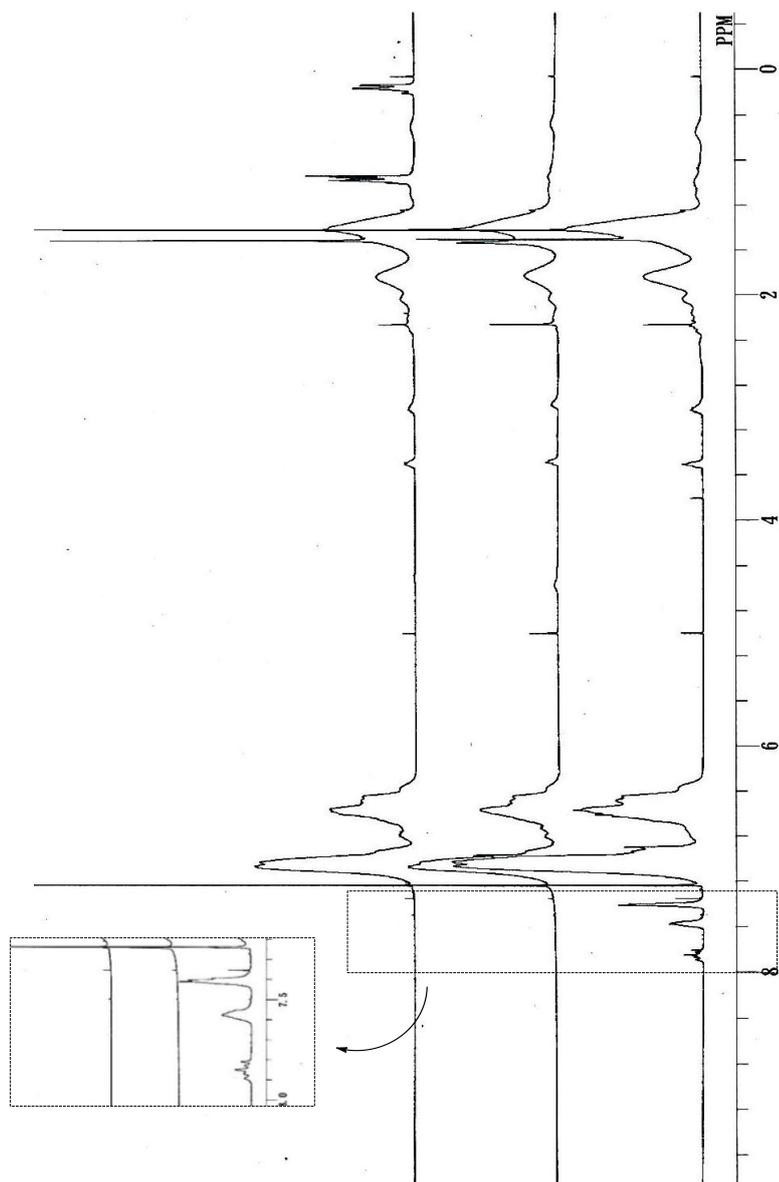


Fig. 2.7.7. ¹H-NMR spectra of both-end-functionalized PS after functional group transformations. **PS(TBS)₄Rf₂** (top), **PS(OH)₄Rf₂** (middle), **PS(Cin)₄Rf₂** (bottom).

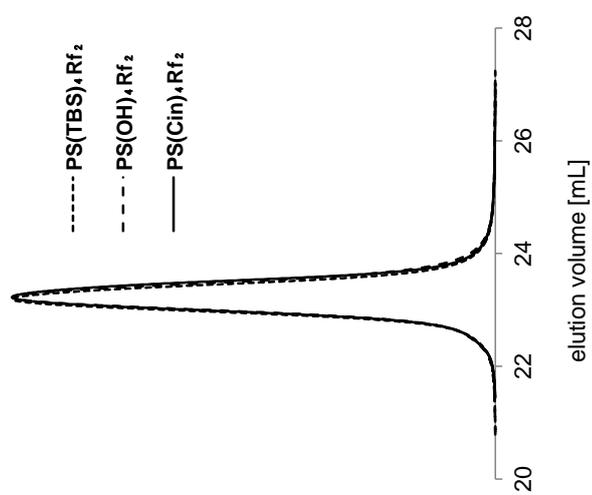
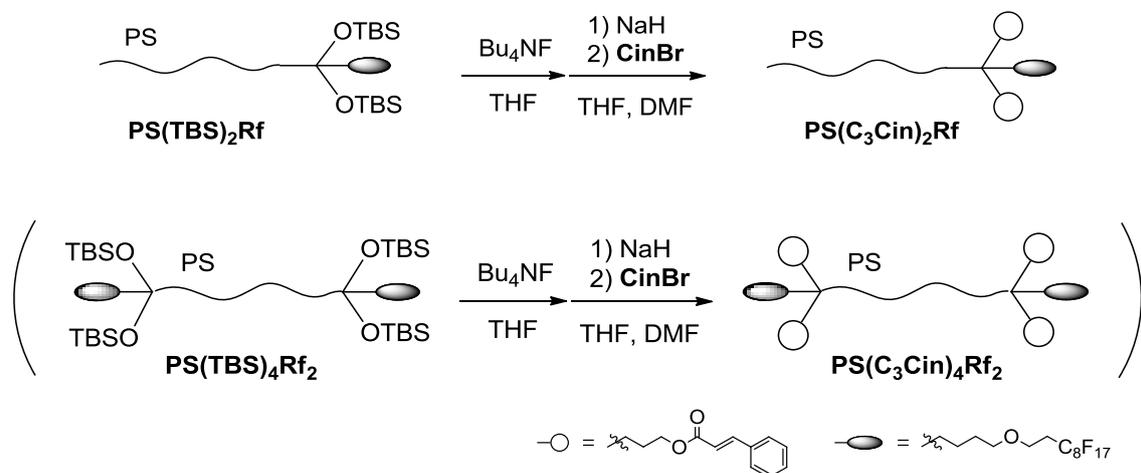


Fig. 2.7.8. GPC curves of both-end-functionalized PS after functional group transformations.

2.7.2. Williamson エーテル化反応(PS 鎖末端への C₃Cin の導入)



片末端に TBS 基と Rf 基を同時に有する **PS(TBS)₂Rf** と両末端に TBS 基と Rf 基を同時にを有する **PS(TBS)₄Rf₂** をそれぞれ脱保護後、**CinBr** を用いシナモイル基の導入を行った。脱保護反応後及び Williamson エーテル化反応後の ¹H-NMR spectrum 及び GPC 曲線を(Fig. 2.7.9. – Fig. 2.7.16.)に示す。

まず、TBS 基の脱保護反応を行った。合成した **PS(TBS)₂Rf** 1.40 g (0.32 mmol) を秤とり THF 20 mL に溶解させた。そこに TBAF · 3H₂O 0.50 g(1.60 mmol; TBS 基に対して 2.5 当量)を加え室温で 3 時間攪拌した。系の色は TBAF · 3H₂O を加えると徐所に薄黄色に変化した。反応後、溶媒を減圧留去し得られたポリマーを少量の THF に溶解させ後、溶液を大量の MeOH に注ぎポリマーを沈殿させた。大量の MeOH へ注ぐ再沈殿操作を 2 回繰り返した後、benzene 溶液からの凍結乾燥を行い精製した。

¹H-NMR spectrum より TBS 基に起因するシグナル(Si-(CH₃)₂, 0.2-0.3 ppm、または Si-^tBu, 1.0-1.2 ppm)が完全に消失していることから、脱保護反応が定量的に進行していること、反応前後で GPC 曲線は変化しておらず、架橋等の副反応が起きていないことを確認し、**PS(OH)₂Rf** を収率 96.0% で得た。

次に Williamson エーテル化反応を行った。窒素雰囲気下 hexane で 3 回洗浄した NaH 31.7 mg (1.32 mmol ; OH 基に対して 4 当量)を秤とった。そこに THF/DMF (9:1)に溶解させた **PS(OH)₂Rf** 0.777 g (0.13 mmol)を加え室温で 1 時間攪拌した。THF/DMF (9:1)に溶解させた **CinBr** 3.17 g (5.28 mmol ; OH 基に対して 20 当量)を加え、50 °C で 17 時間攪拌した。反応溶液を減圧留去した後、得られたポリマーを少量の THF に溶解させ、大量の MeOH へ注ぎ白色ポリマーを沈殿させて得た。得られたポリマーを cycloHexane に溶解させ、大量の冷却 MeOH への再沈殿操作を 2 回行い benzene 溶液からの凍結乾燥により精製した。

¹H-NMR spectrum からシンナモイル基の導入は定量的であった。また、反応前後で GPC 曲線は変化しておらず、架橋等の副反応が起きていないことを確認し、**PS(C₃Cin)₂Rf** を収率 84.5% で得た。

PS(C₃Cin)₄Rf₂ も同様の手法により合成を行い **PS(OH)₄Rf₂** を収率 96.4%、**PS(C₃Cin)₄Rf₂** を収率 91.3% で得た。脱保護反応は定量的に進行、シンナモイル基の導入率は 87.0% であり、架橋等の副反応が起きていないことを確認した。

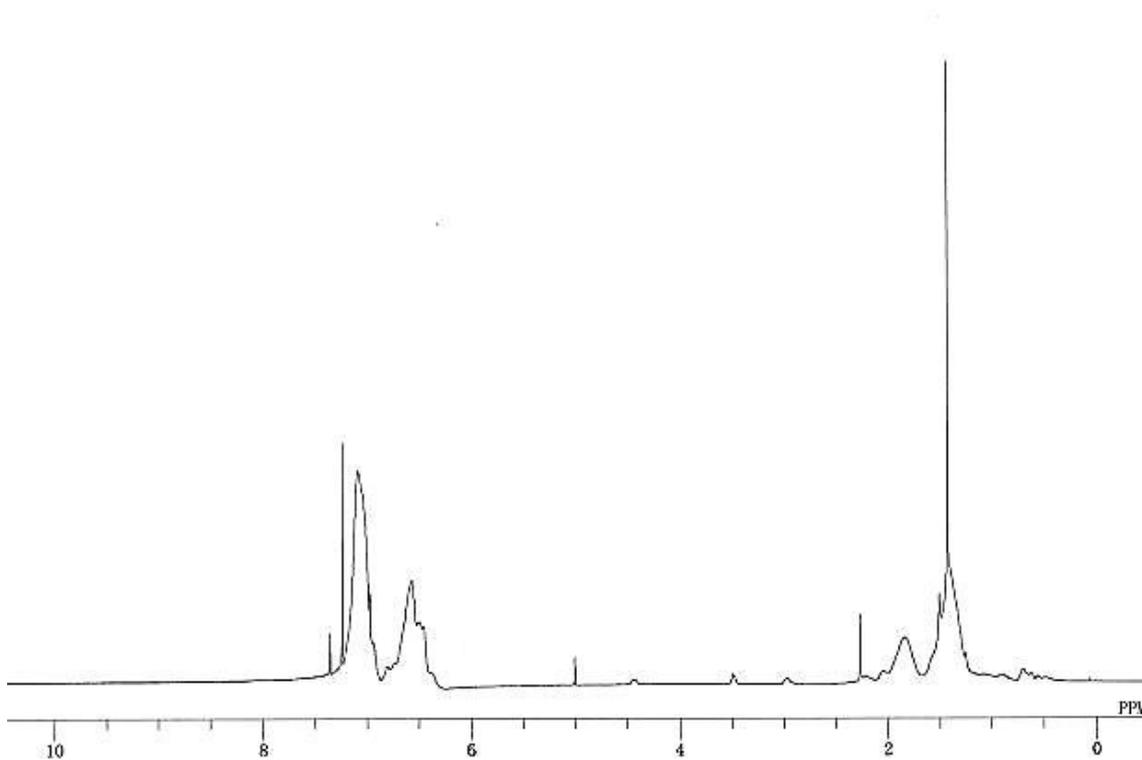


Figure 2.7.9. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{PS}(\text{OH})_2\text{Rf}$.

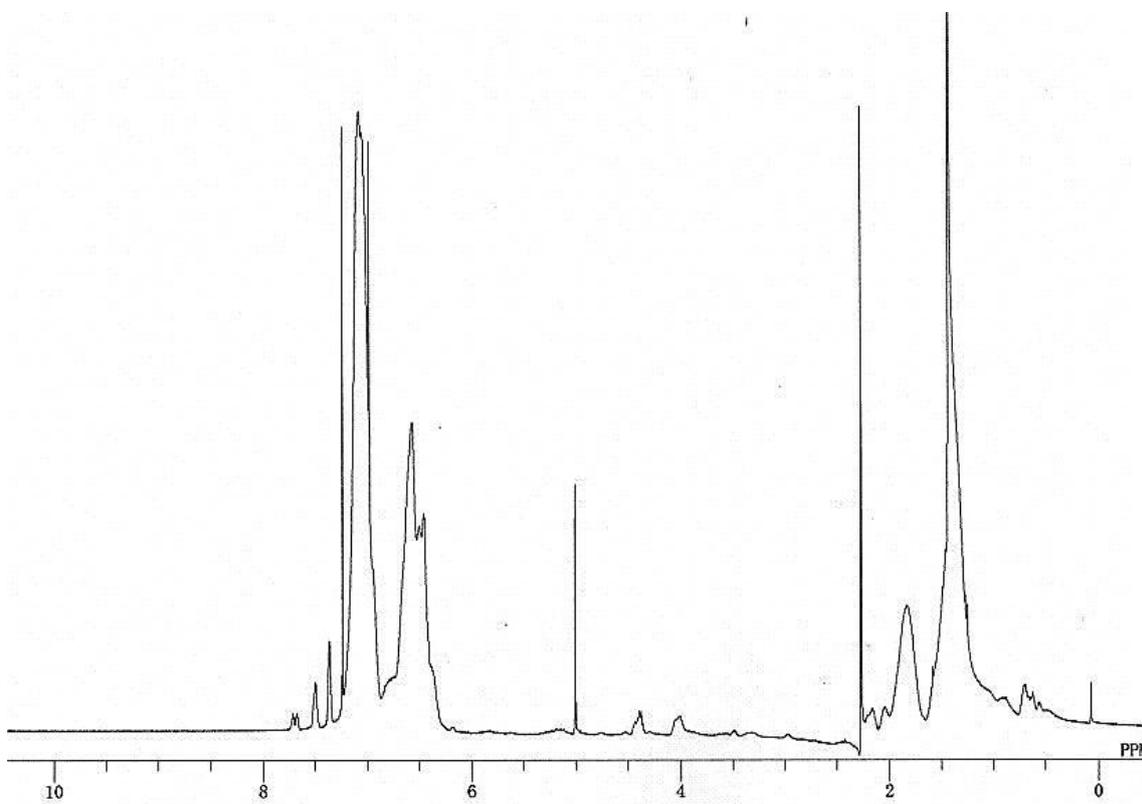


Figure 2.7.10. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{PS}(\text{C}_3\text{Cin})_2\text{Rf}$.

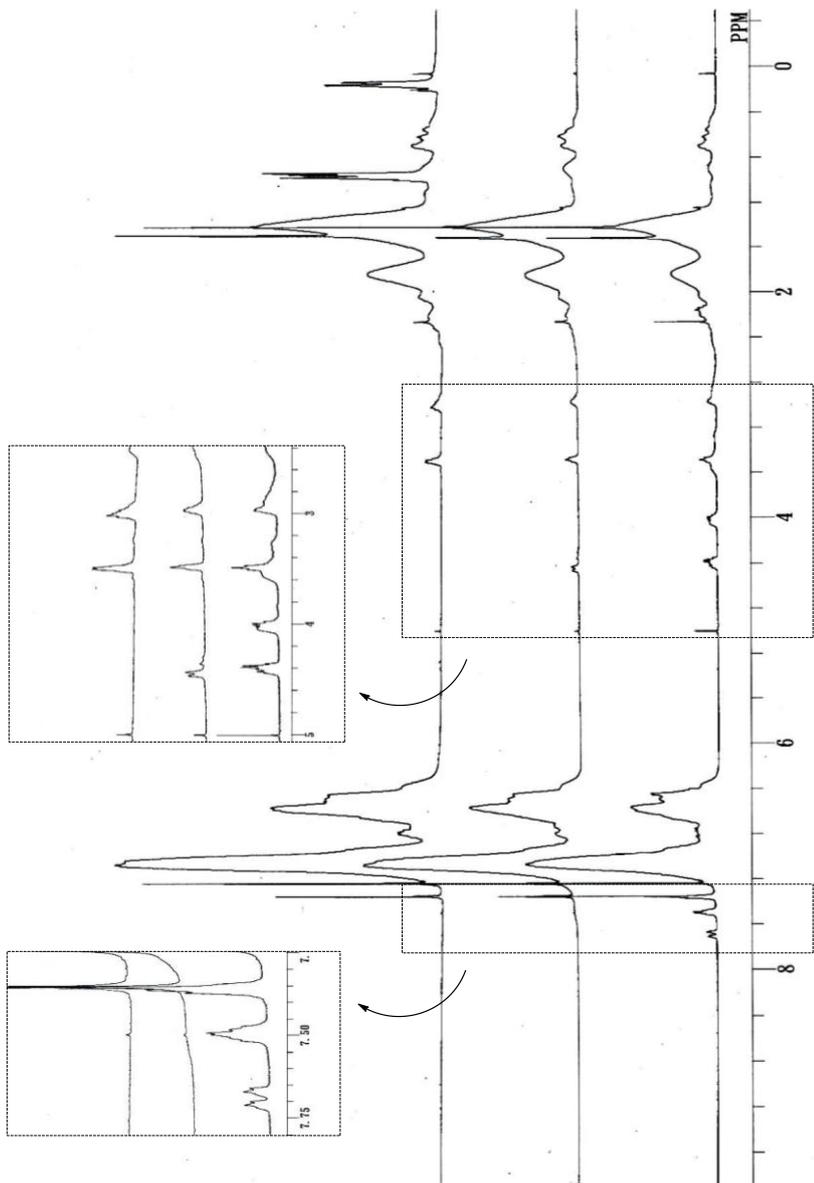


Fig. 2.7.11. ¹H-NMR spectra of end-functionalized PS after functional group transformations. **PS(TBS)₂Rf** (top), **PS(OH)₂Rf** (middle), **PS(C₃Cin)₂Rf** (bottom).

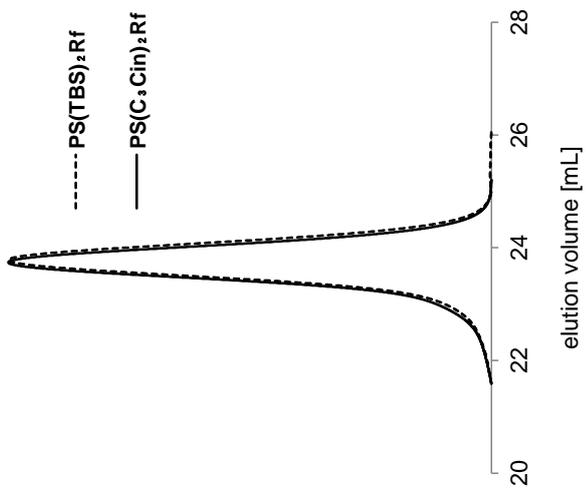


Fig. 2.7.12. GPC curves of end-functionalized PS after functional group transformations.

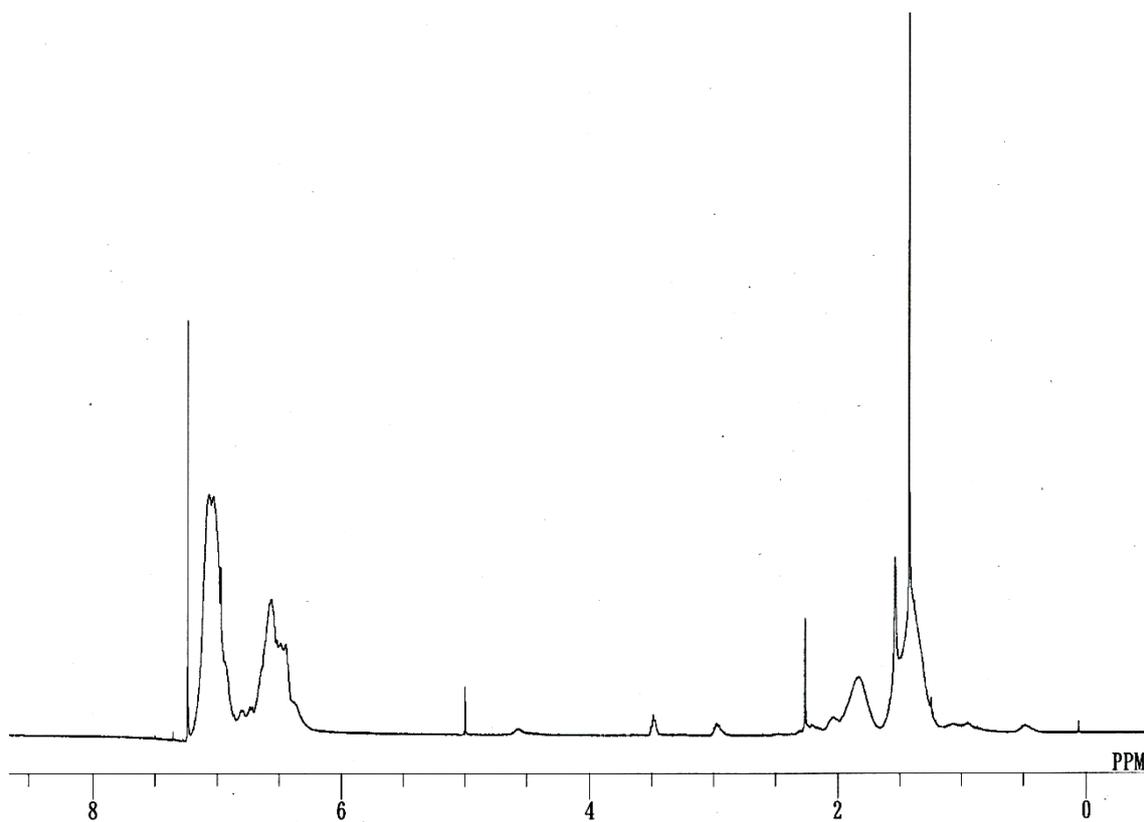


Figure 2.7.13. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{PS(OH)}_4\text{Rf}_2$.

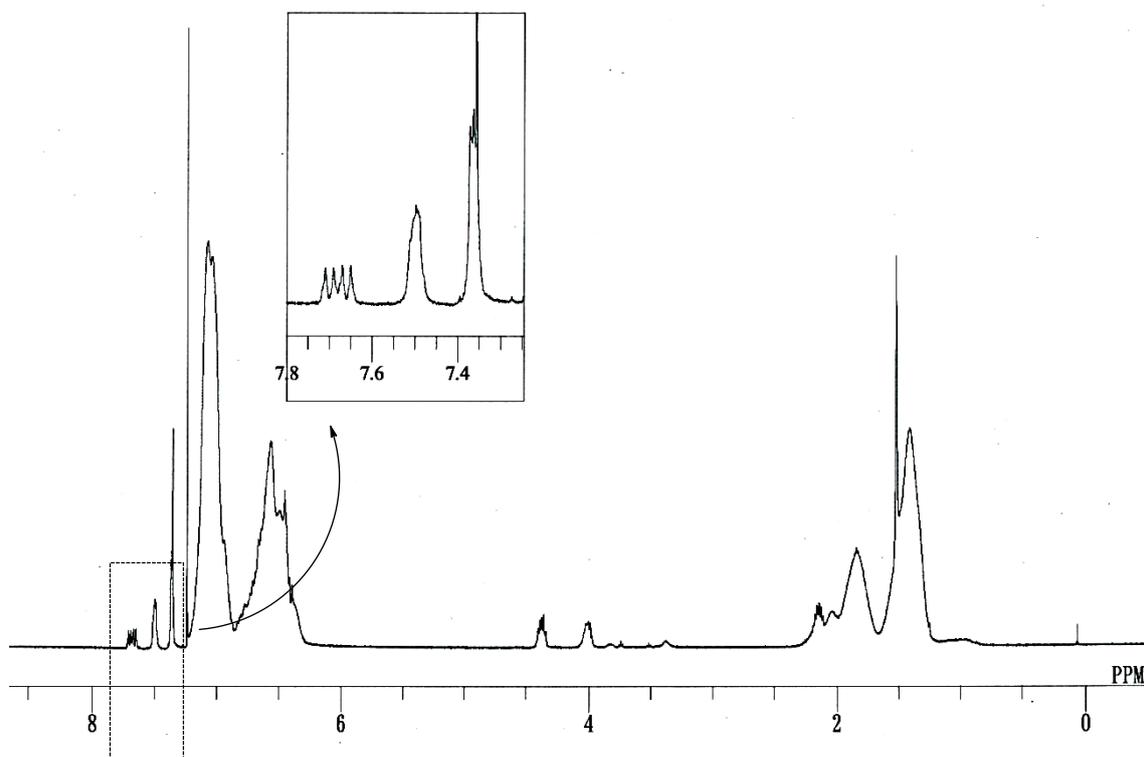


Figure 2.7.14. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{PS(C}_3\text{Cin)}_4\text{Rf}_2$.

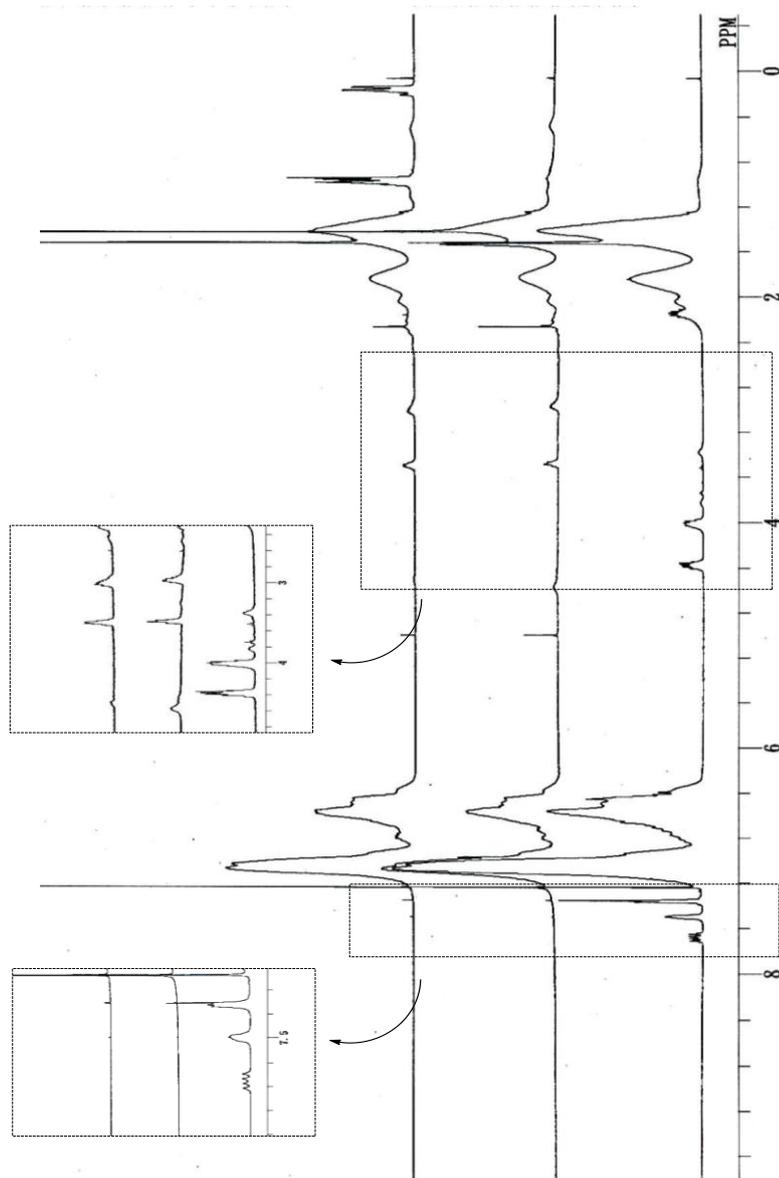


Fig. 2.7.15. ¹H-NMR spectra of both-end-functionalized PS after functional group transformations. **PS(TBS)₄Rf₂** (top), **PS(OH)₄Rf₂** (middle), **PS(C₃Cin)₄Rf₂** (bottom).

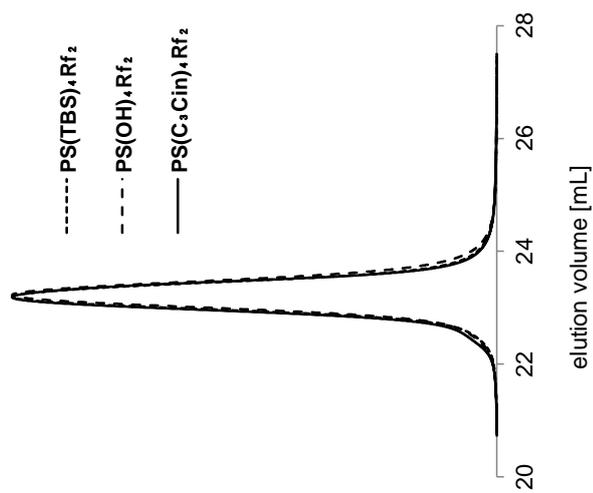
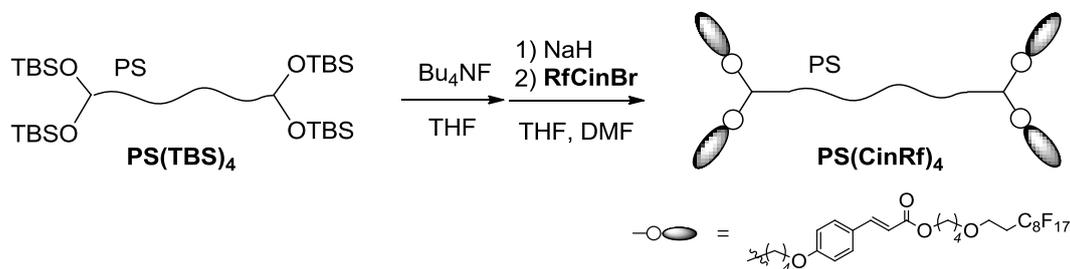


Fig. 2.7.16. GPC curves of both-end-functionalized PS after functional group transformations.

2.7.3. Williamson エーテル化反応(PS 鎖末端への CinRf の導入)



両末端に TBS 基を有する PS(TBS)_4 を脱保護後、 RfCinBr を用い Rf 化シナモイル基の導入を行った。脱保護反応後及び Williamson エーテル化反応後の $^1\text{H-NMR}$ spectrum 及び GPC 曲線を(Fig. 2.7.17. – Fig. 2.7.24.)に示す。

まず、TBS 基の脱保護反応を行った。合成した PS(TBS)_4 [$M_n = 13.4\text{k}$] 0.87 g (0.065 mmol)を秤とり THF 10 mL に溶解させた。そこに $\text{TBAF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 246 mg (0.78 mmol; TBS 基に対して 3 当量)を加え室温で 3 時間攪拌した。系の色は $\text{TBAF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を加えると徐所に薄黄色に変化した。反応後、溶媒を減圧留去し得られたポリマーを少量の THF に溶解させ後、溶液を大量の MeOH に注ぎポリマーを沈殿させた。大量の MeOH へ注ぐ再沈殿操作を 2 回繰り返した後、benzene 溶液からの凍結乾燥を行い精製した。

$^1\text{H-NMR}$ spectrum より TBS 基に起因するシグナル($\text{Si-(CH}_3\text{)}_2$, 0.2-0.3 ppm、または $\text{Si-}^i\text{Bu}$, 1.0-1.2 ppm)が完全に消失していることから、脱保護反応が定量的に進行していること、反応前後で GPC 曲線は変化しておらず、架橋等の副反応が起きていないことを確認し、 PS(OH)_4 を収率 92.1% で得た。

次に Williamson エーテル化反応を行った。窒素雰囲気下 hexane で 3 回洗浄した NaH 20.5 mg (0.86 mmol; OH 基に対して 4 当量)を秤とった。そこに THF : DMF (9:1) 10 mL に溶解させた PS(OH)_4 0.69 g (0.053 mmol)を加え室温で 1 時間攪拌した。THF : DMF (9:1) 10 mL に溶解させた RfCinBr 1.39 g(1.7 mmol; OH 基に対し

て 8 当量)を加え、50 °Cで 26 時間攪拌した。反応溶液を減圧留去した後、得られたポリマーを少量の THF に溶解させ、大量の MeOH へ注ぎ白色ポリマーを沈殿させて得た。大量の冷却 MeOH への再沈殿操作を 2 回行い benzene 溶液からの凍結乾燥により精製した。

$^1\text{H-NMR}$ spectrum から CinRf 基の導入率は定量的であった。また、反応前後で GPC 曲線は変化しておらず、架橋等の副反応が起きていないことを確認し、**PS(CinRf)₄** [$M_n = 15.7\text{k}$]を収率 86.7%で得た。

PS(CinRf)₄ [$M_n = 25.6\text{k}$]も同様の手法により合成を行い**PS(OH)₄**を収率 90.5%、**PS(CinRf)₄** [$M_n = 25.6\text{k}$]を収率 87.4%で得た。脱保護反応は定量的に進行、**RfCin** 基の導入は定量的であり、架橋等の副反応が起きていないことを確認した。

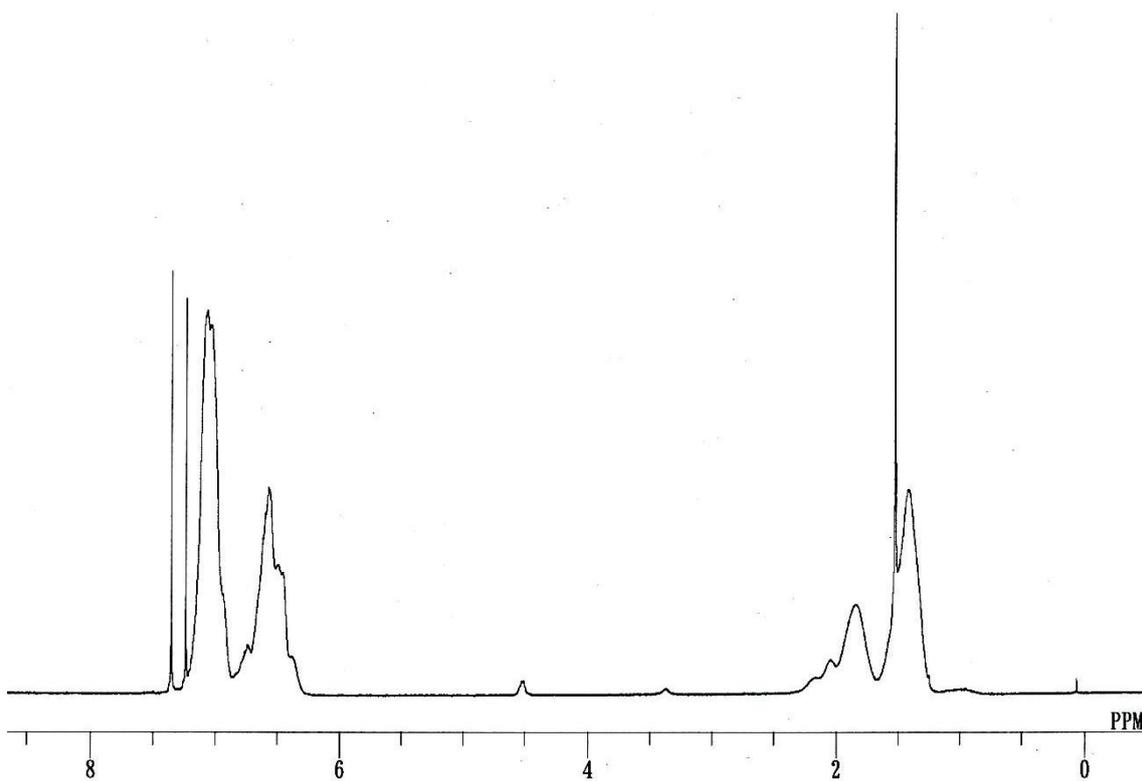


Figure 2.7.17. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PS(OH)_4 [$M_n = 12.8\text{k}$].

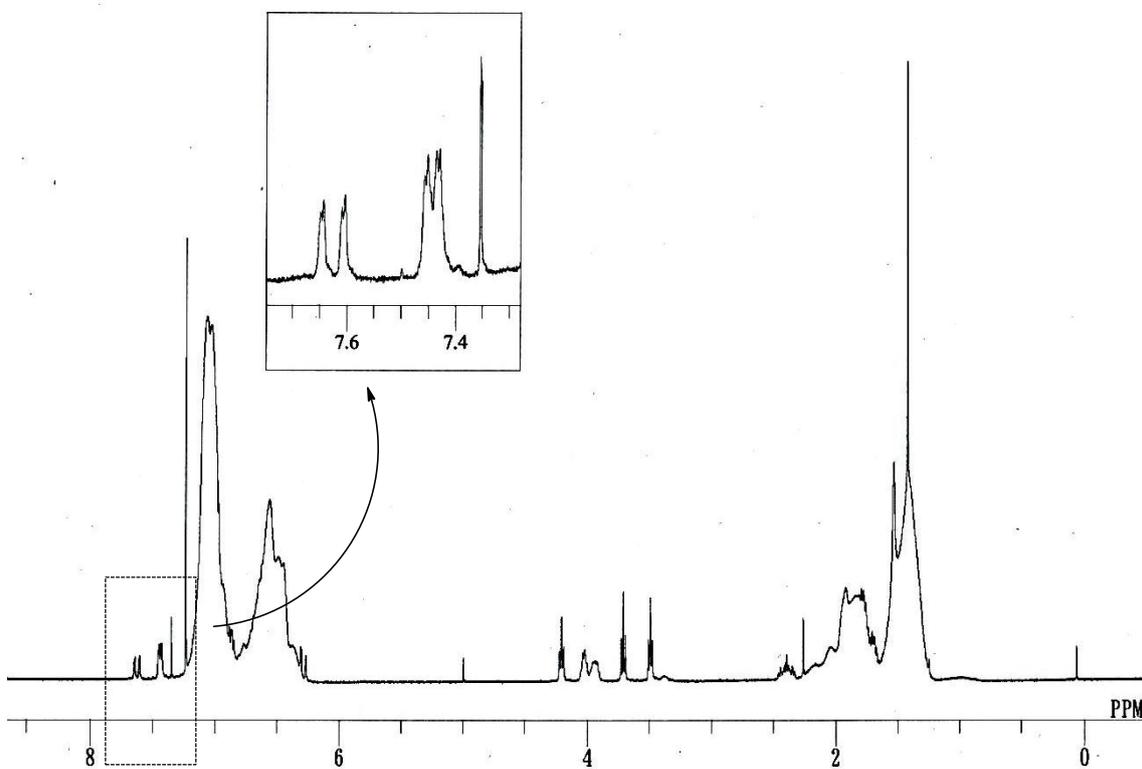


Figure 2.7.18. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PS(CinRf)_4 [$M_n = 15.7\text{k}$].

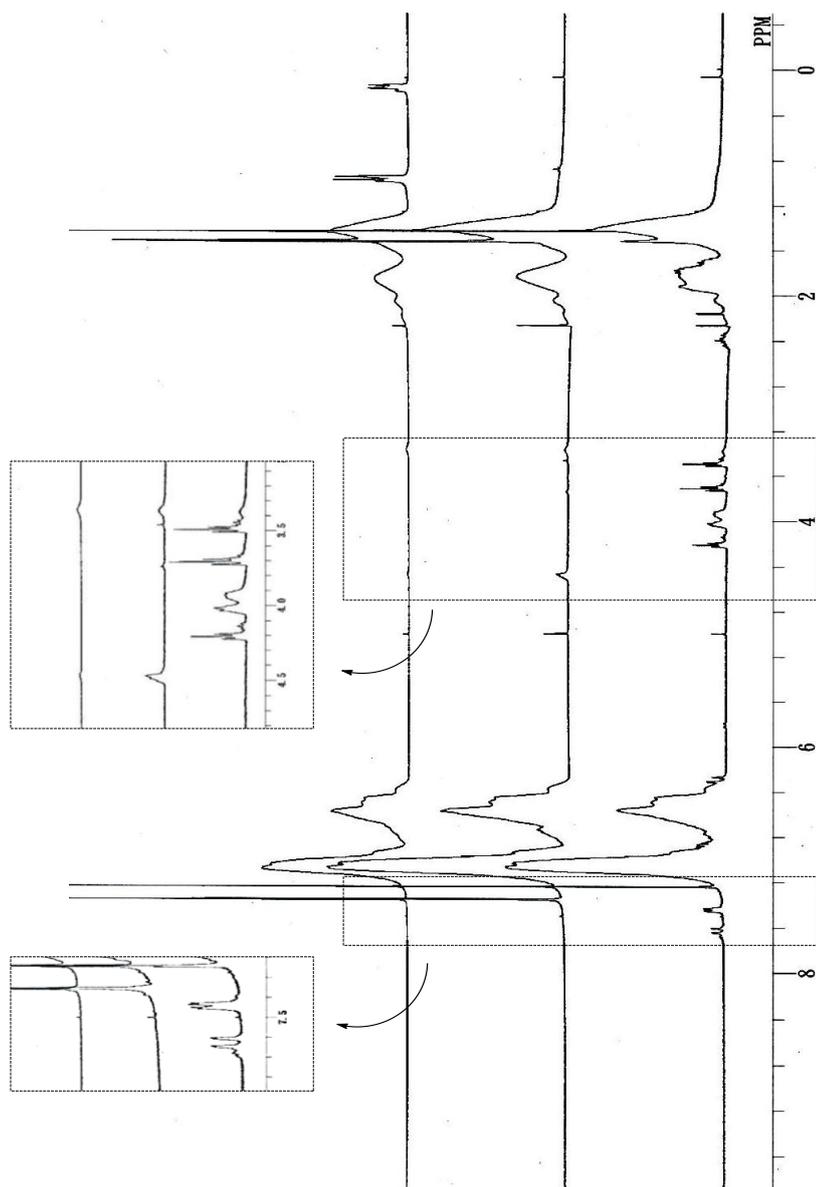


Fig. 2.7.19. $^1\text{H-NMR}$ spectra of both-end-functionalized PS after functional group transformations. **PS(TBS)₄** [$M_n = 13.4\text{k}$](top), **PS(OH)₄** [$M_n = 12.8\text{k}$](middle), **PS(CinRf)₄** [$M_n = 15.7\text{k}$](bottom).

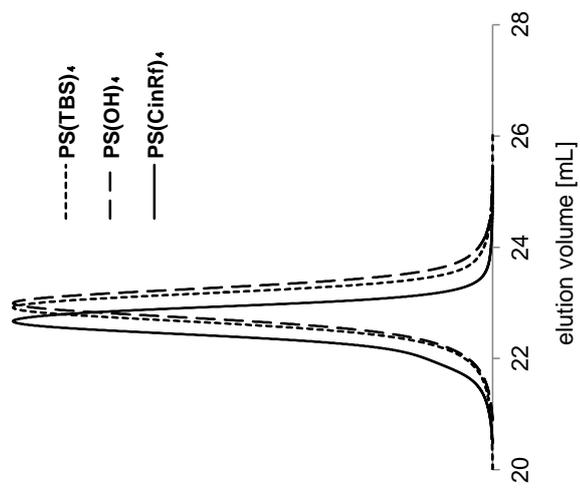


Fig. 2.7.20. GPC curves of both-end-functionalized PS after functional group transformations.

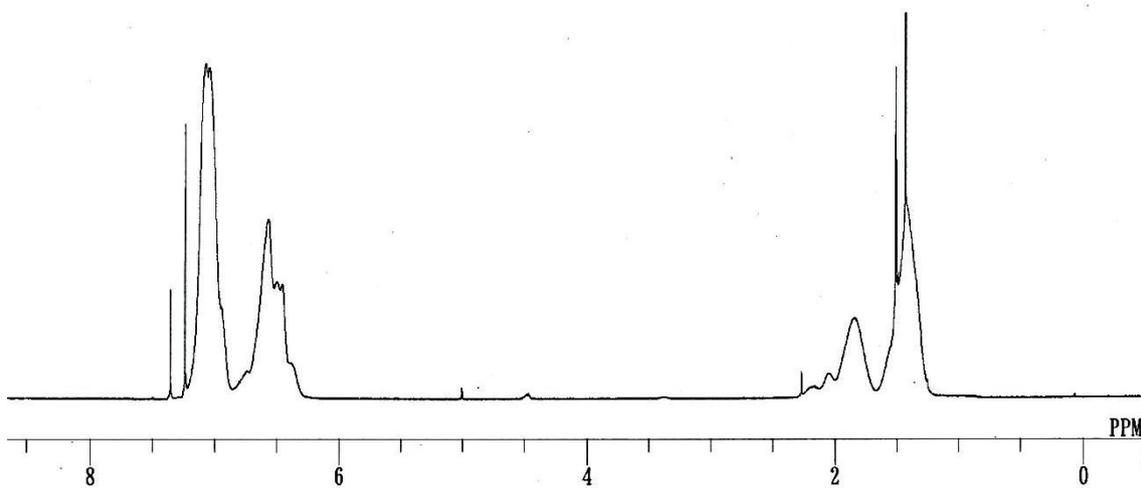


Figure 2.7.21. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PS(OH)_4 [$M_n = 24.9\text{k}$].

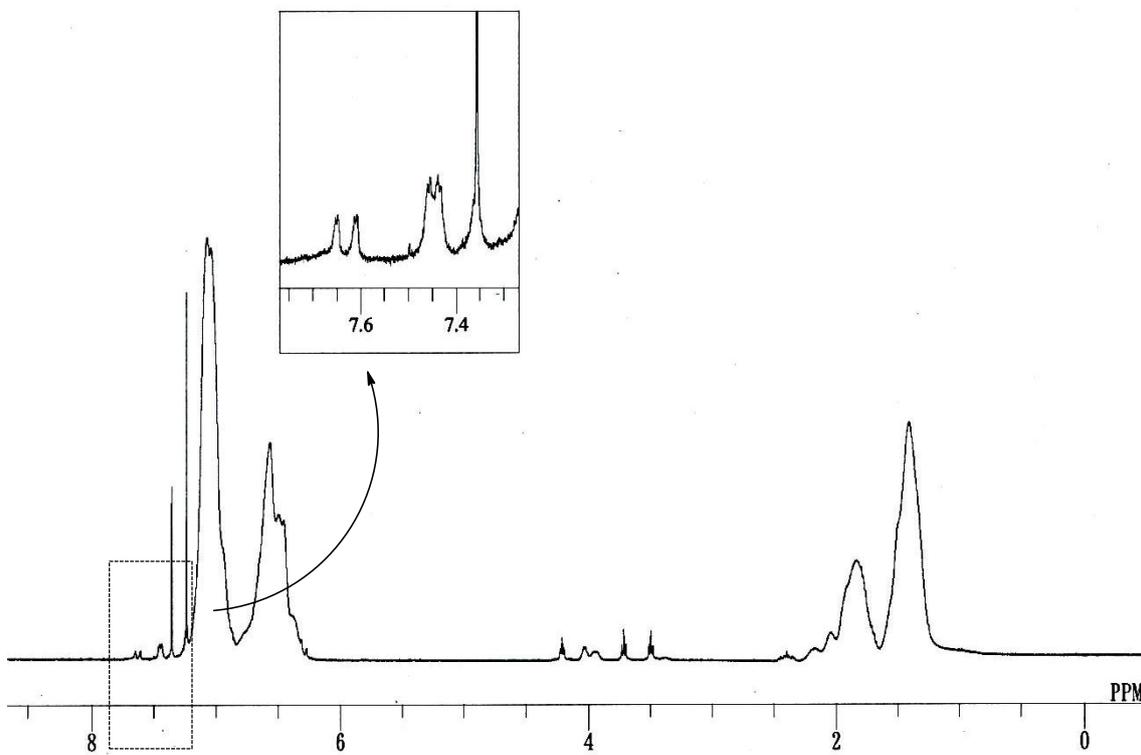


Figure 2.7.22. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PS(CinRf)_4 [$M_n = 25.6\text{k}$].

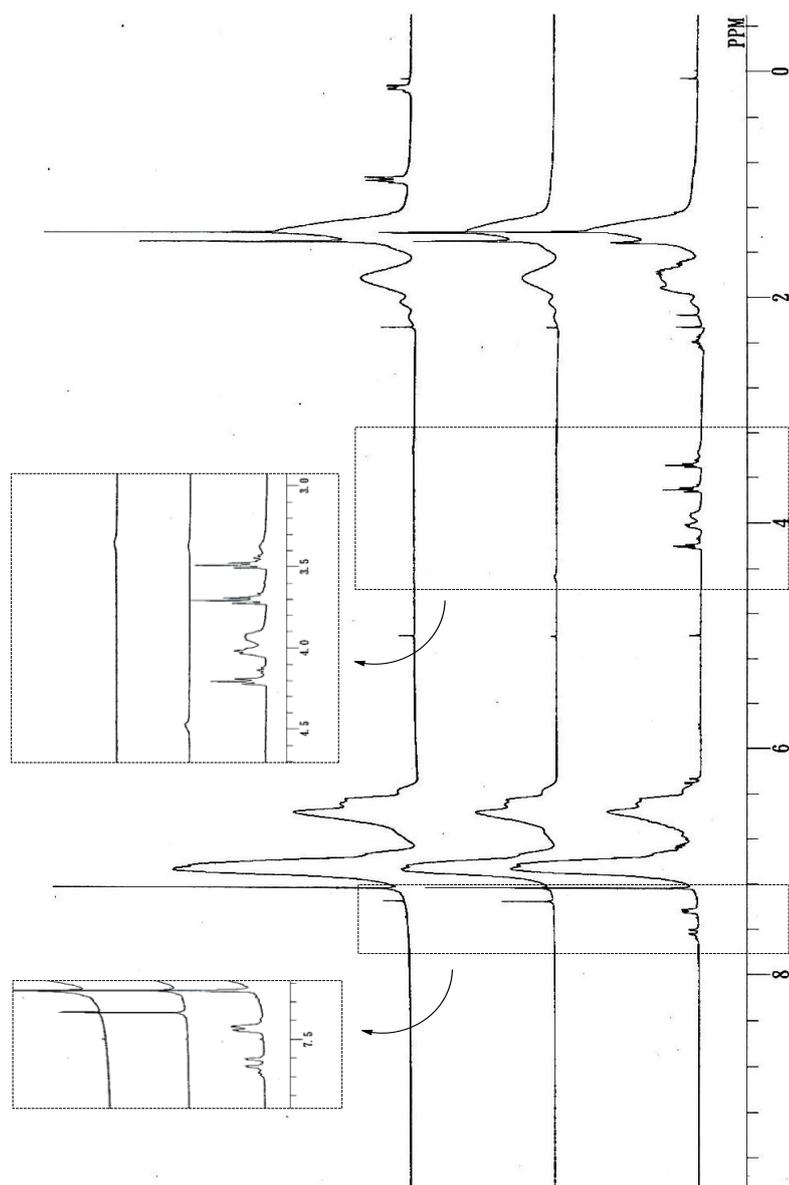


Fig. 2.7.23. $^1\text{H-NMR}$ spectra of both-end-functionalized PS after functional group transformations. **PS(TBS)₄** [$M_n = 25.5\text{k}$](top), **PS(OH)₄** [$M_n = 24.9\text{k}$](middle), **PS(CinRf)₄** [$M_n = 25.7\text{k}$](bottom).

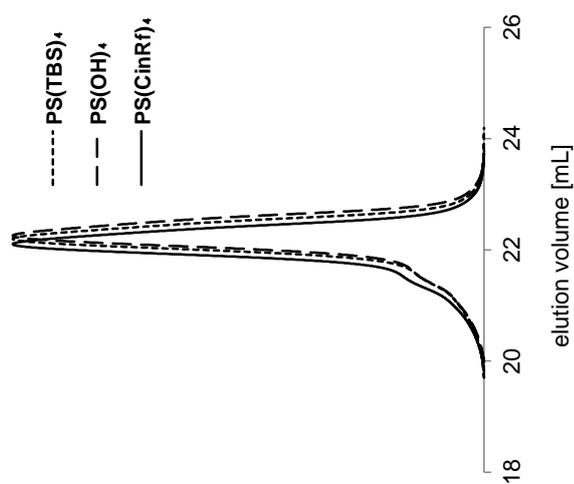
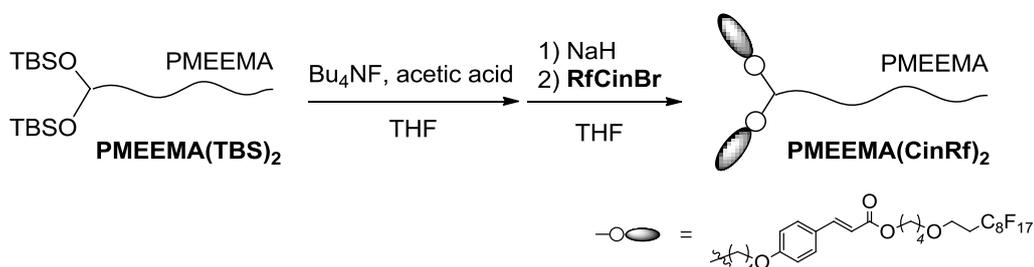


Fig. 2.7.24. GPC curves of both-end-functionalized PS after functional group transformations.

2.7.4. Williamson エーテル化反応(PMEEMA 鎖末端への CinRf の導入)



片末端に TBS 基を有する **PMEEMA(TBS)₂** を脱保護後、**RfCinBr** を用い Rf 化シンナモイル基の導入を行った。脱保護反応後及び Williamson エーテル化反応後の ¹H-NMR spectrum 及び GPC 曲線を(Fig. 2.7.25. – Fig. 2.7.32.)に示す。

まず、TBS 基の脱保護反応を行った。合成した **PMEEMA(TBS)₂** [$M_n = 9.2\text{k}$] 1.40 g (0.15 mmol)を秤とり THF 15 mL に溶解させた。弱酸性下で反応を行うため酢酸 0.5 mL を加えた後、TBAF / THF (ca.1 M)を 0.9 mL (TBS 基に対して 3 当量)加え室温で 3 時間攪拌した。反応溶液を大量の冷却 hexane に注ぎポリマーを沈殿させた。得られたポリマーを THF : EtOH = 2 : 1 に溶解させ、大量の冷却 hexane へ注ぐ再沈殿操作を 2 回繰り返した後、benzene 溶液からの凍結乾燥を行い精製した。

¹H-NMR spectrum より TBS 基に起因するシグナル($\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$, 0.2-0.3 ppm、または $\text{Si}-t\text{Bu}$, 1.0-1.2 ppm)が完全に消失していることから、脱保護が定量的に進行していること、反応前後で GPC 曲線は変化しておらず、架橋等の副反応が起きていないことを確認し、**PMEEMA(OH)₂** を収率 53.0% で得た。

次に Williamson エーテル化反応を行った。窒素雰囲気下 hexane で 3 回洗浄した NaH 12.9 mg (0.54 mmol; OH 基に対して 4 当量)を秤とった。そこに THF 10 mL に溶解させた **PMEEMA(OH)₂** 0.60 g (0.067 mmol)を加え室温で 30 分間攪拌した。THF 10 mL に溶解させた **RfCinBr** 878 mg (1.07 mmol; OH 基に対して 8 当量)を加

え、室温で 14 時間攪拌した後、10 時間加熱還流を行った。反応溶液を大量の冷却 hexane に注ぎポリマーを沈殿させた。得られたポリマーを THF : EtOH (2:1) に溶解させ、大量の冷却 hexane へ注ぐ再沈殿操作を 2 回繰り返した後、benzene 溶液からの凍結乾燥を行い精製した。

$^1\text{H-NMR}$ spectrum から **CinRf** 基の導入率は 91.2%であった。また、反応前後で GPC 曲線は変化しておらず、架橋等の副反応が起きていないことを確認し、**PMEEMA(CinRf)₂** [$M_n = 10.0\text{k}$]を収率 79.2%で得た。

PMEEMA(CinRf)₂ [$M_n = 27.2\text{k}$]も同様の手法で合成を行い、**PMEEMA(OH)₂** を収率 46.5%、**PMEEMA(CinRf)₂** [$M_n = 27.2\text{k}$]を収率 63.7%で得た。脱保護反応は定量的に進行、**RfCin** 基の導入率は定量的であり、架橋等の副反応が起きていないことを確認した。

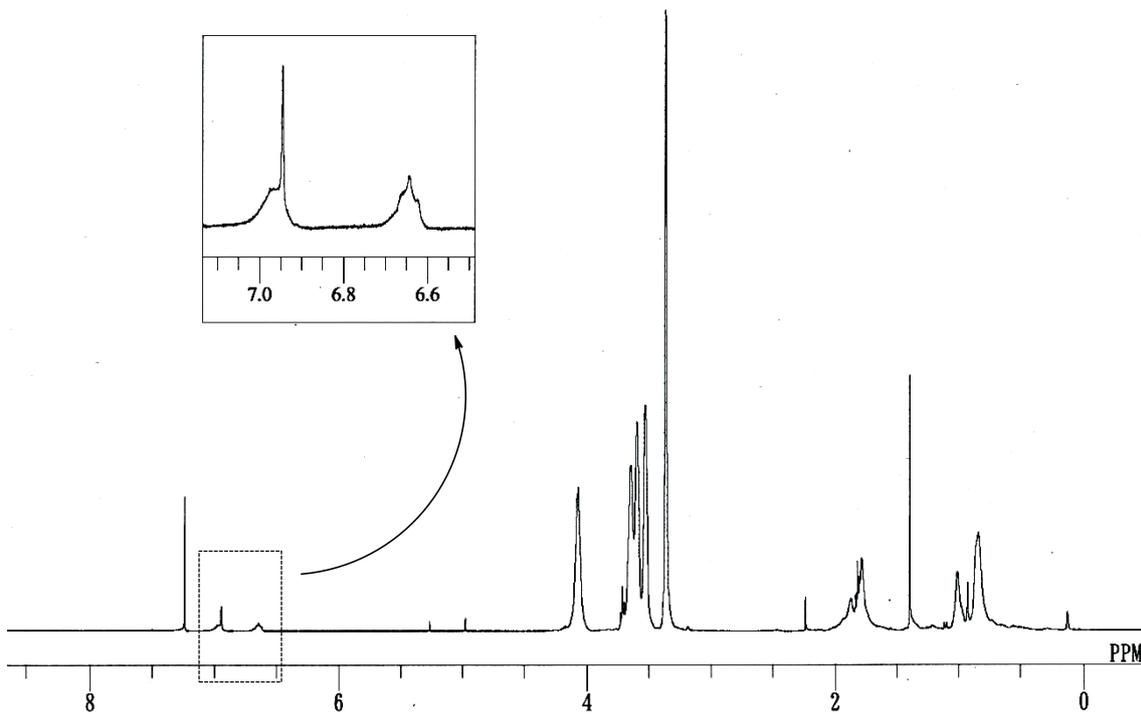


Figure 2.7.25. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **PMEEMA(OH)₂** [$M_n = 8.9\text{k}$].

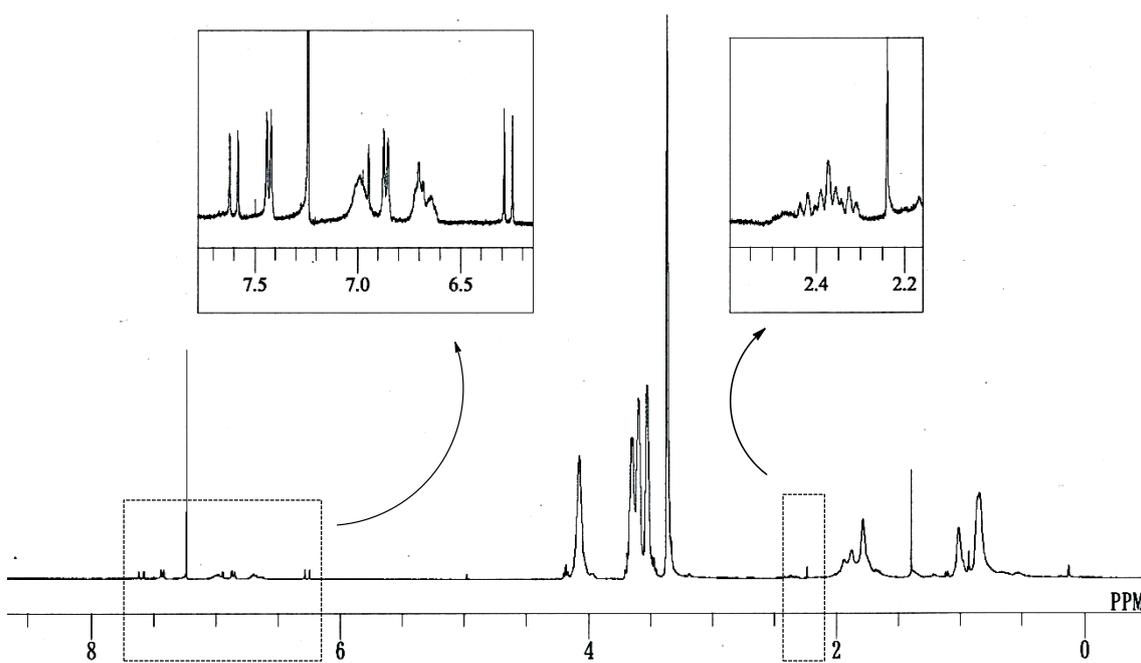


Figure 2.7.26. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **PMEEMA(CinRf)₂** [$M_n = 10.0\text{k}$].

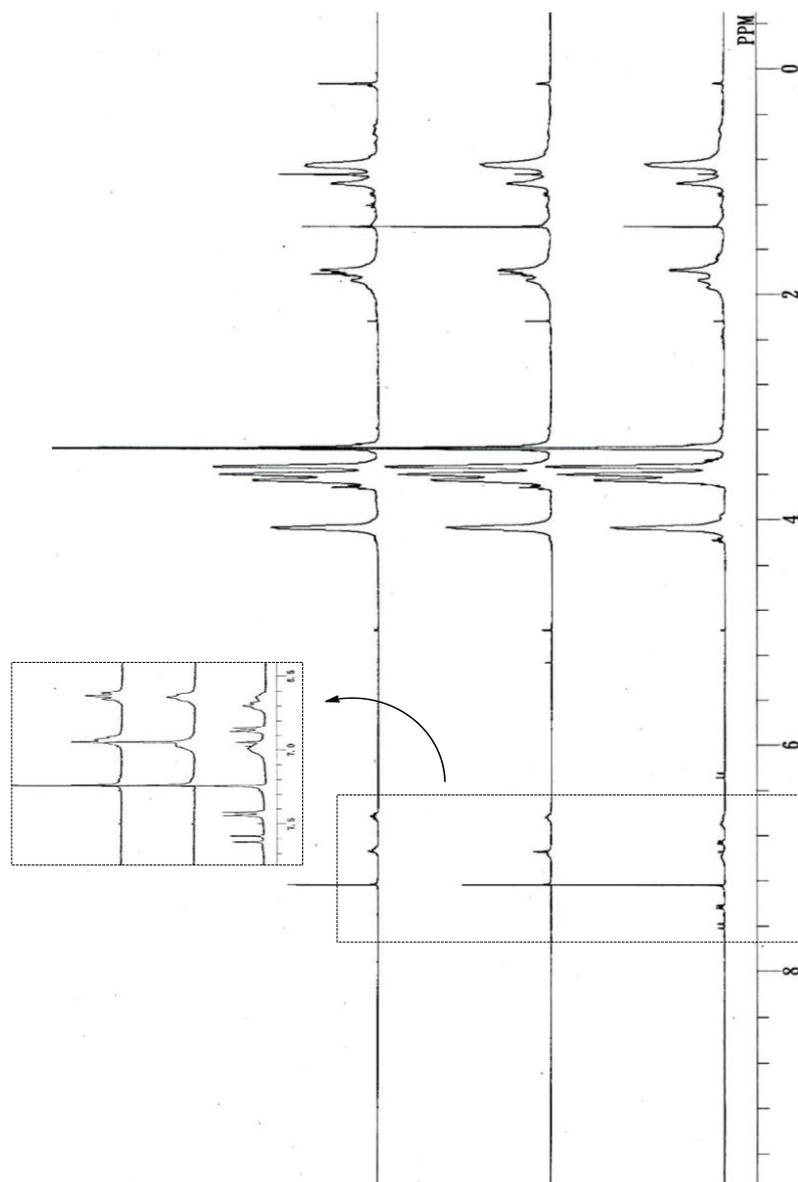


Fig. 2.7.27. $^1\text{H-NMR}$ spectra of end-functionalized PMEEMA after functional group transformations. **PMEEMA(TBS) $_2$** [$M_n = 9.2\text{k}$](top), **PMEEMA(OH) $_2$** [$M_n = 8.9\text{k}$](middle), **PMEEMA(CinRf) $_2$** [$M_n = 10.0\text{k}$](bottom).

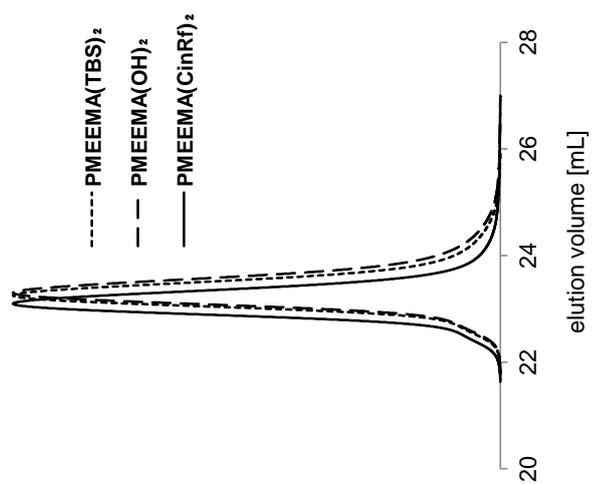


Fig. 2.7.28. GPC curves of end-functionalized PMEEMA after functional group transformations.

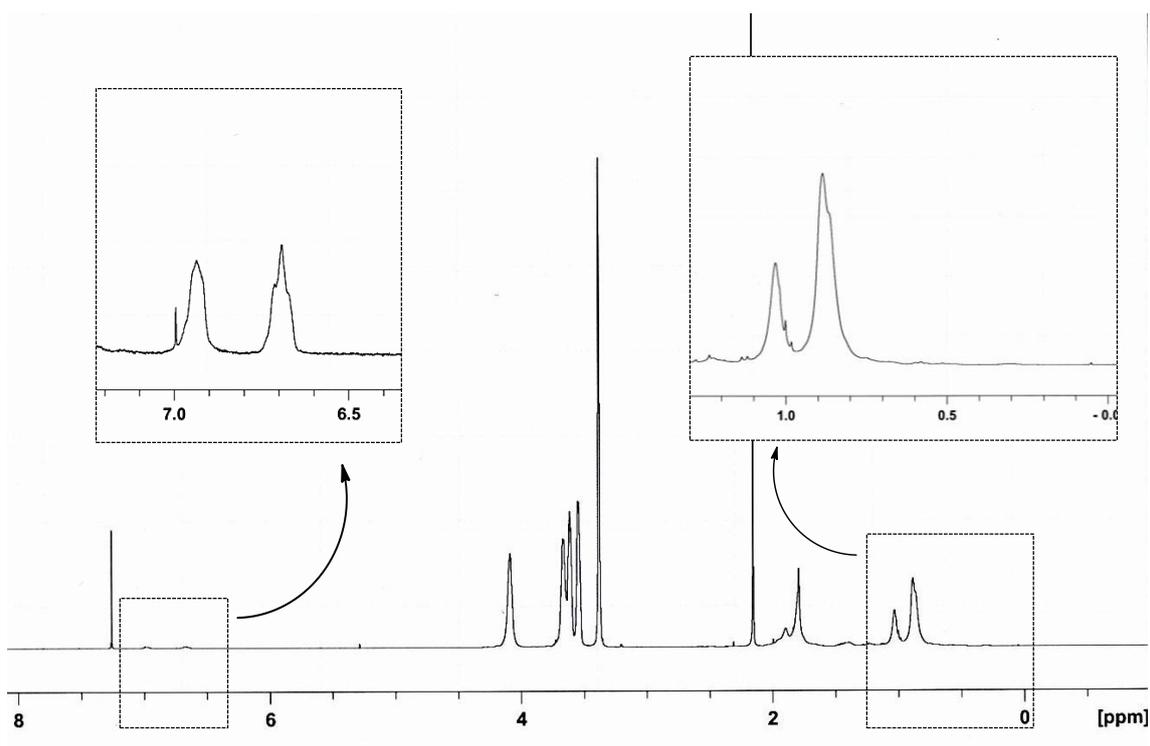


Figure 2.7.29. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **PMEEMA(OH)₂** [$M_n = 25.7\text{k}$].

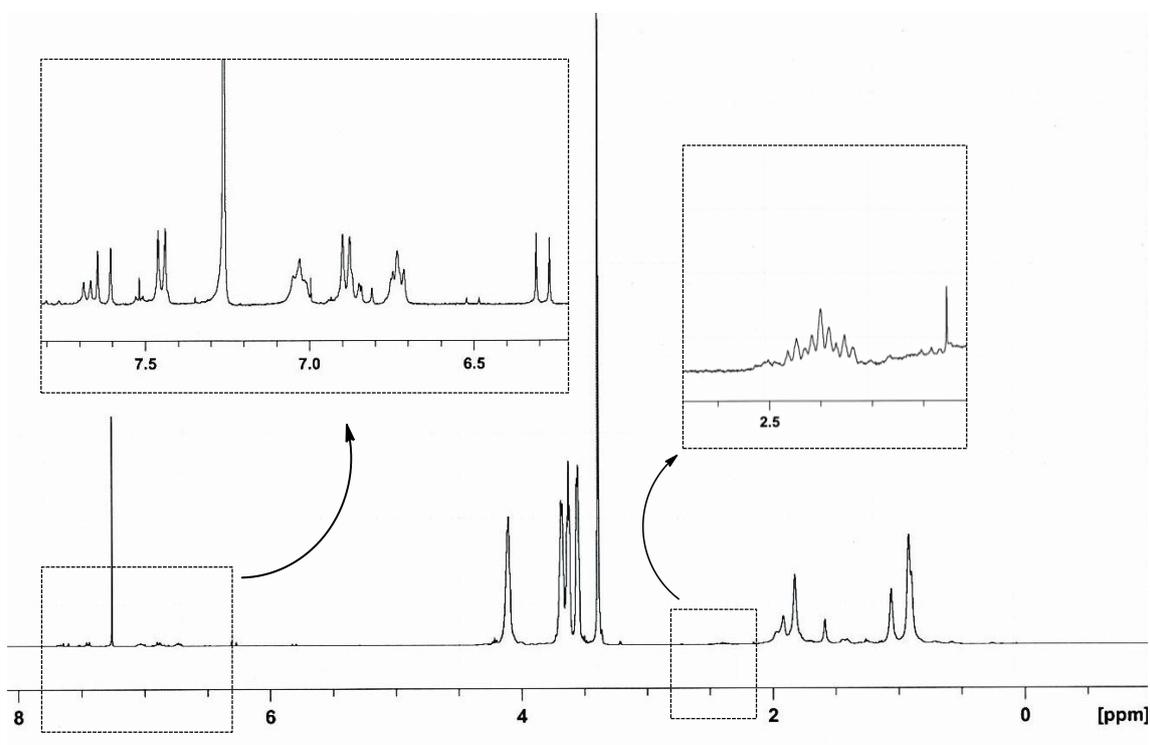


Figure 2.7.30. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **PMEEMA(CinRf)₂** [$M_n = 27.2\text{k}$].

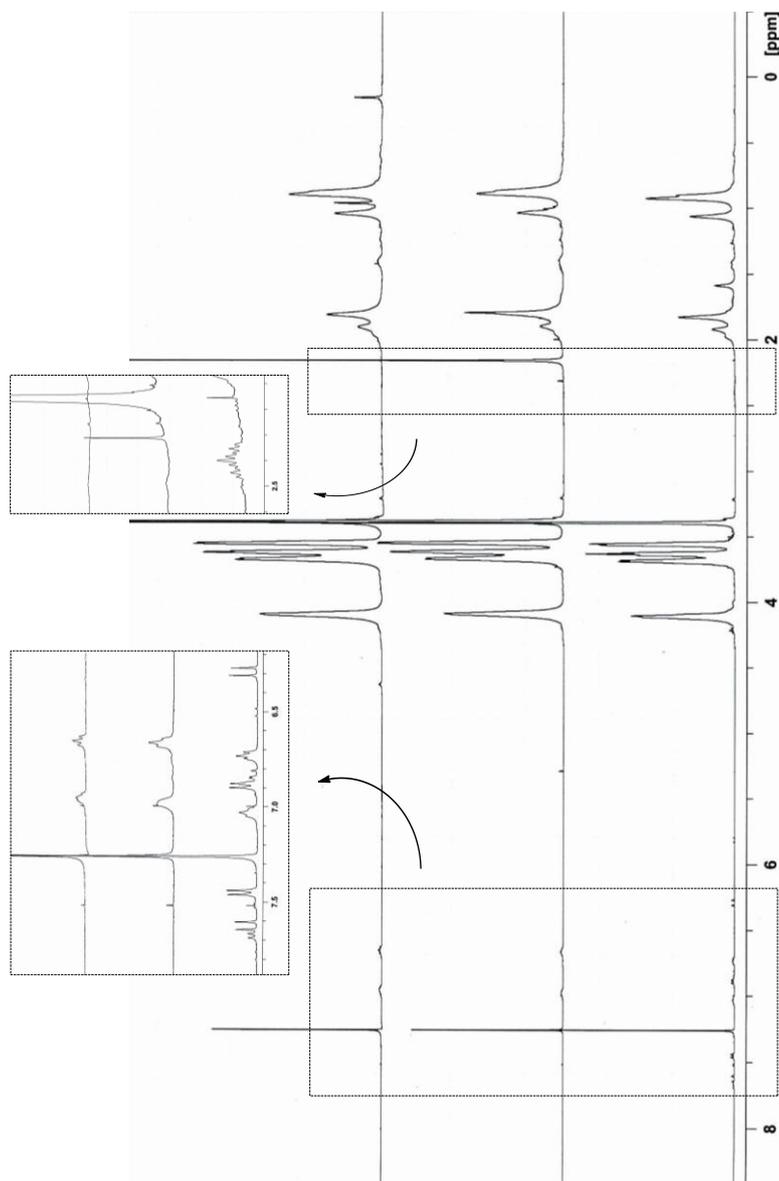


Fig. 2.7.31. $^1\text{H-NMR}$ spectra of end-functionalized PMEEMA after functional group transformations. **PMEEMA(TBS) $_2$** [$M_n = 26.0\text{k}$](top), **PMEEMA(OH) $_2$** [$M_n = 25.7\text{k}$](middle), **PMEEMA(CinRf) $_2$** [$M_n = 27.2\text{k}$](bottom).

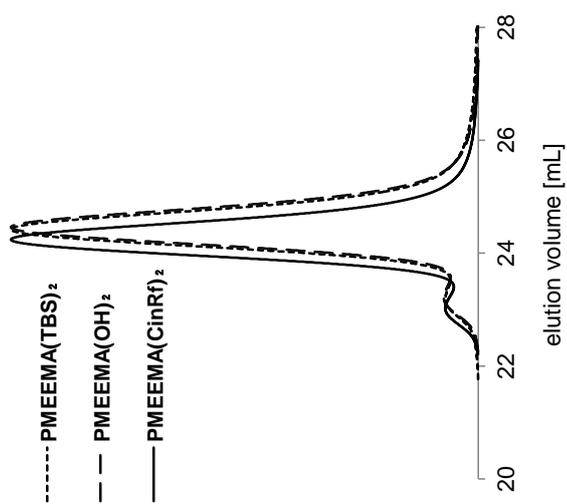
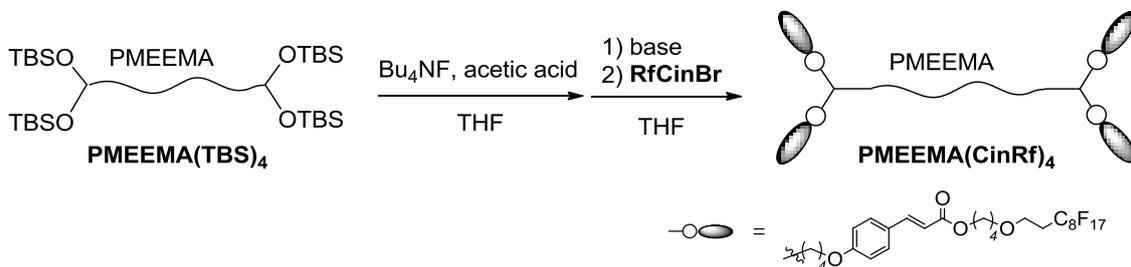


Fig. 2.7.32. GPC curves of end-functionalized PMEEMA after functional group transformations.

2.7.5. Williamson エーテル化反応(PMEEMA 鎖末端への **CinRf** の導入)



両末端に TBS 基を有する **PMEEMA(TBS)₄** を脱保護後、**RfCinBr** を用い Rf シンナモイル基の導入を行った。脱保護反応後及び Williamson エーテル化反応後の ¹H-NMR spectrum 及び GPC 曲線を(Fig. 2.7.33. – Fig. 2.7.35.)に示す。

まず、TBS 基の脱保護反応を行った。合成した **PMEEMA(TBS)₄** [*M_n* = 21.4k] 1.23 g (0.057 mmol)を秤とり THF 15 mL に溶解させた。弱酸性下で反応を行うため酢酸 0.5 mL を加えた後、TBAF / THF (ca.1 M)を 0.7 mL (TBS 基に対して 3 当量)加え室温で 3 時間攪拌した。反応溶液を大量の冷却 hexane に注ぎポリマーを沈殿させた。得られたポリマーを acetone に溶解させ飽和溶液とした後、butanol を acetone : butanol = 2 : 1 になるまで加えた。この溶液へ hexane を加えポリマーを沈殿させ、この操作を 2 回行った。大量の冷却 hexane への再沈殿操作を行った後、benzene 溶液からの凍結乾燥を行い精製した。

¹H-NMR spectrum より TBS 基に起因するシグナル(Si-(CH₃)₂, 0.2-0.3 ppm、または Si-^tBu, 1.0-1.2 ppm)が完全に消失していることから、脱保護が定量的に進行していること、反応前後で GPC 曲線は変化しておらず、架橋等の副反応が起きていないことを確認し、**PMEEMA(OH)₄** を収率 71.2% で得た。

次に Williamson エーテル化反応を行った。窒素雰囲気下 hexane で 3 回洗浄した NaH 18 mg (0.75 mmol; -OH 基に対して 4 当量)を秤とった。そこに THF に溶解させた **PMEEMA(OH)₂** 773 mg (0.036 mmol)を加え室温で 30 分間攪拌した。THF に溶解させた **RfCinBr** 1.06 g (1.30 mmol; -OH 基に対して 8 当量)を加え、室

温で 14 時間攪拌した後、8 時間加熱還流を行った。**RfCinBr** を加えて 1 時間ほどすると、系内は白濁した。反応終了後、反応溶液を大量の冷却 hexane に注ぎ生成物を沈殿させた。生成物は THF をはじめ各種溶媒に不溶であり、MeOH にのみ可溶であった。CD₃OD に溶解させ ¹H-NMR 測定を行ったところ、定量的な RfCin 基の導入は確認できなかった。反応溶液が白濁していたことから、Na イオンとの共存イオン効果等によって **PMEEMA(OH)₄** の溶解性が著しく低下し、反応が進行していないと考えられる。

そこで、溶解性を向上させるため反応溶液に THF : DMF (9:1)を用いて同様の実験方法で合成を試みたが、系内は THF を溶媒として用いた時と同様に白濁した。得られた生成物は MeOH にのみに可溶であり、定量的な RfCin 基の導入は確認できなかった。

次にポリマーの溶解性とポリマー鎖末端のフェノキシドの反応性を向上させるため、対カチオンに K を用いて合成を試みた。高真空下、-78 °C で KNaph / THF (0.13 M) 3.0 mL (0.39 mmol; OH 基に対して 2.3 当量)に DPE / THF (0.48 M) 1.2 mL (0.57 mmol; KNaph に対して 1.5 当量)を加え、30 分間反応させ、DPE アニオンを調製した。次に高真空下、**PMEEMA(OH)₄** 0.80 g (0.042 mmol)を THF 15 mL に溶解させた後、調製した DPE アニオンを -20 °C で加え、20 分間攪拌した。DPE アニオンを加えた後、反応溶液は DPE アニオン特有の赤色を呈していた。次いで THF 5 mL に溶解させた **RfCinBr** 442 mg (0.54 mmol; OH 基に対して 8 当量)を加え、室温で 20 時間攪拌した。**RfCinBr** を加えると反応溶液はすぐに黄色透明になり、1 時間ほどすると、系内はわずかに懸濁した。反応終了後、反応溶液を大量の冷却 hexane へ注ぎ生成物を沈殿させた。得られた生成物は MeOH にのみに可溶であり、対カチオンを K にした系においても定量的な RfCin 基の導入は確認できなかった。共存イオン効果等により、金属イオン存在下において有機溶媒に対する **PMEEMA(OH)₄** の溶解性が低いため、Rf 化シンナモイル基の **PMEEMA** 両末端への定量的な導入は行うことが出来なかった。

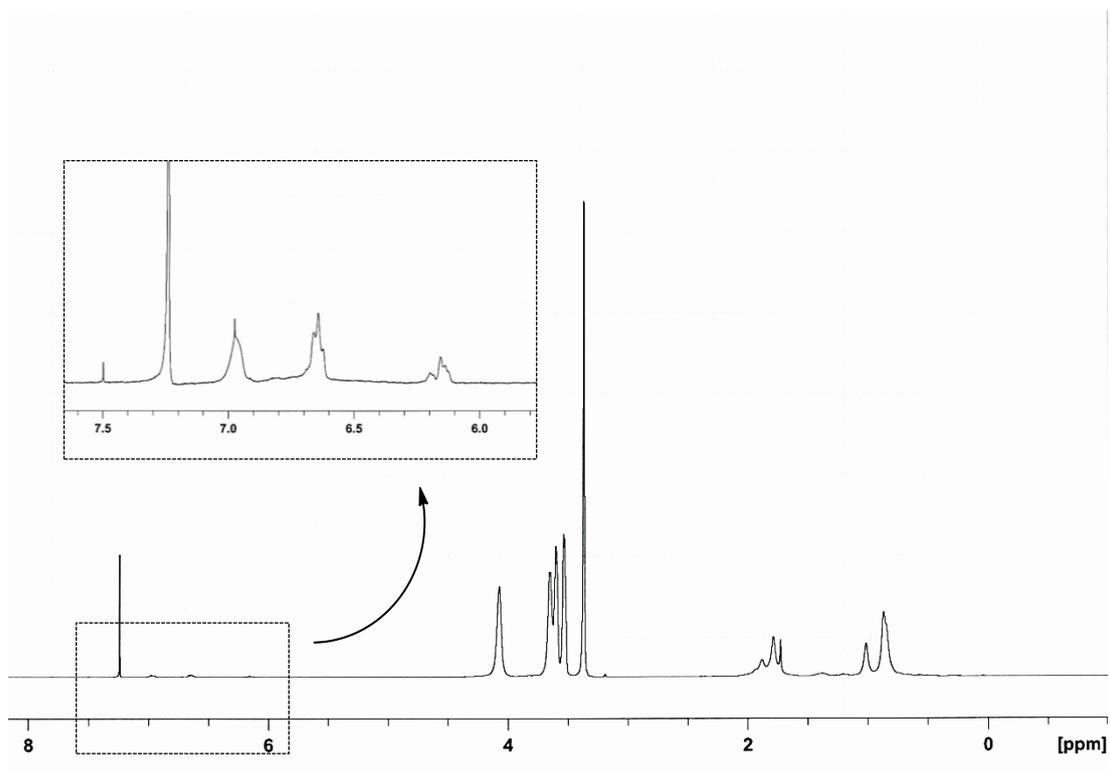


Fig. 2.7.33. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **PMEEMA(OH)₄**.

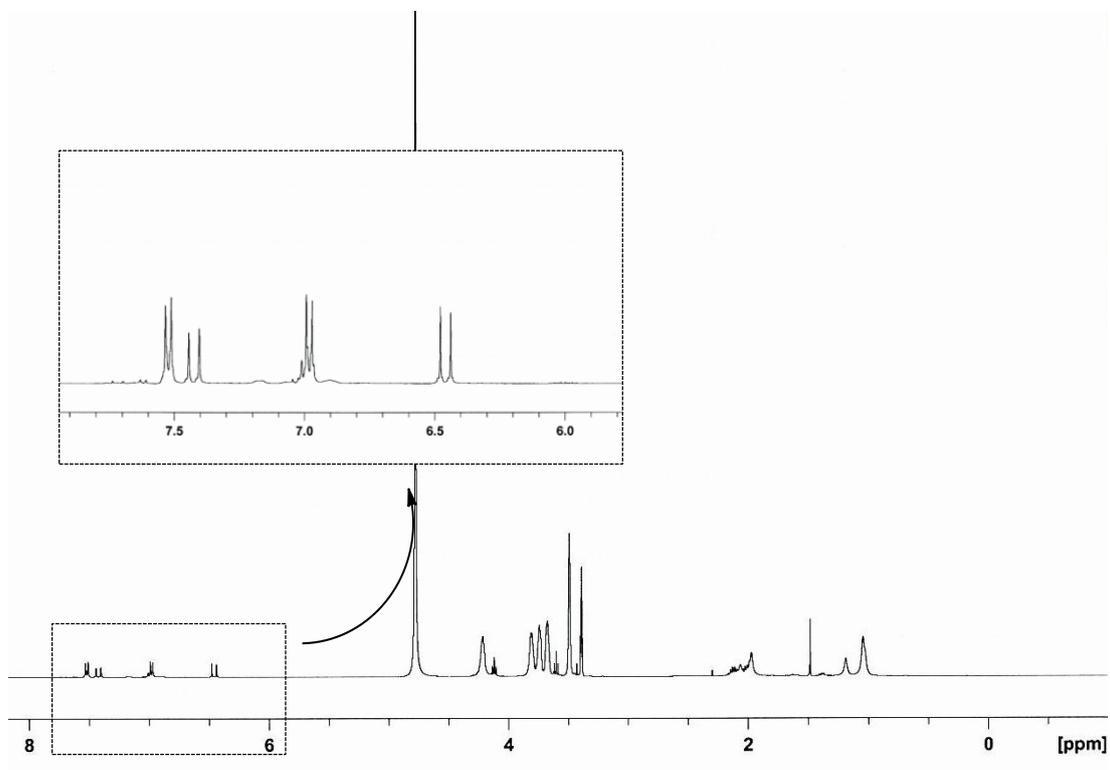


Fig. 2.7.34. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the polymer after etherification in CD_3OD .

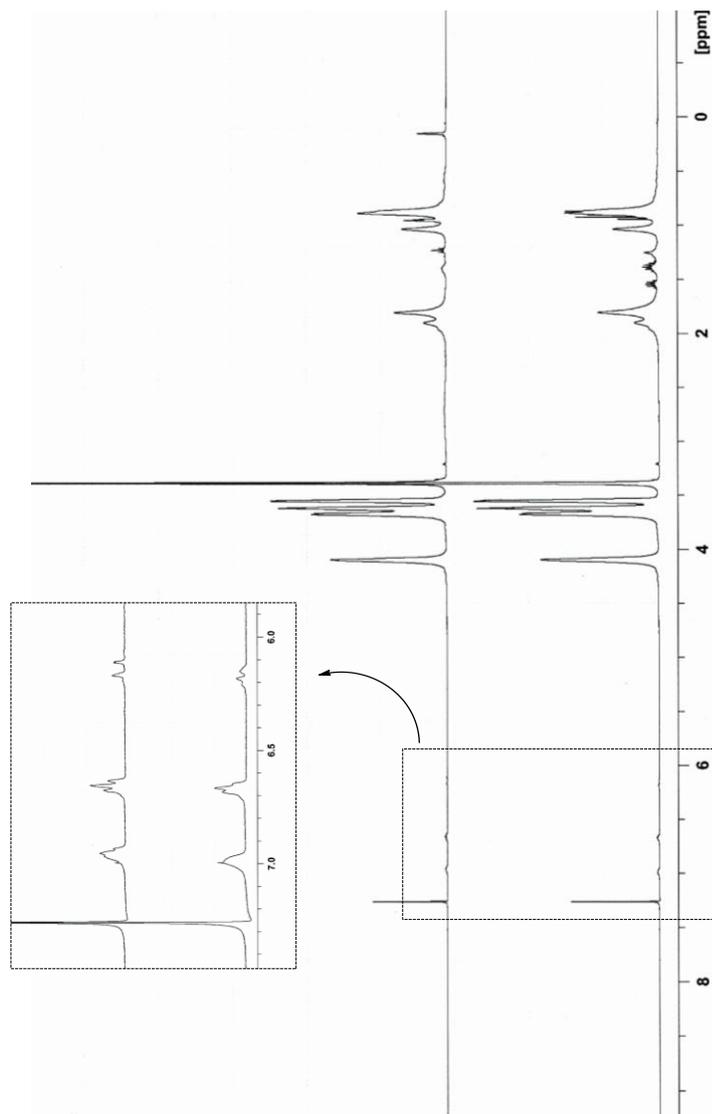


Fig. 2.7.35. $^1\text{H-NMR}$ spectra of end-functionalized PMEEMA after functional group transformations. **PMEEMA(TBS)₄** (top), **PMEEMA(OH)₄** (middle), **PMEEMA(CinRf)₄** (bottom).

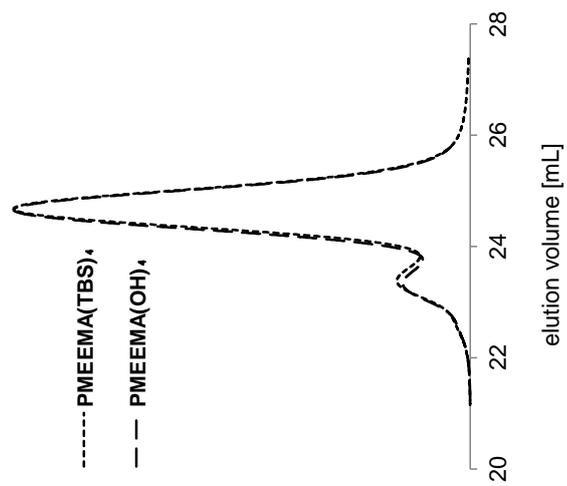


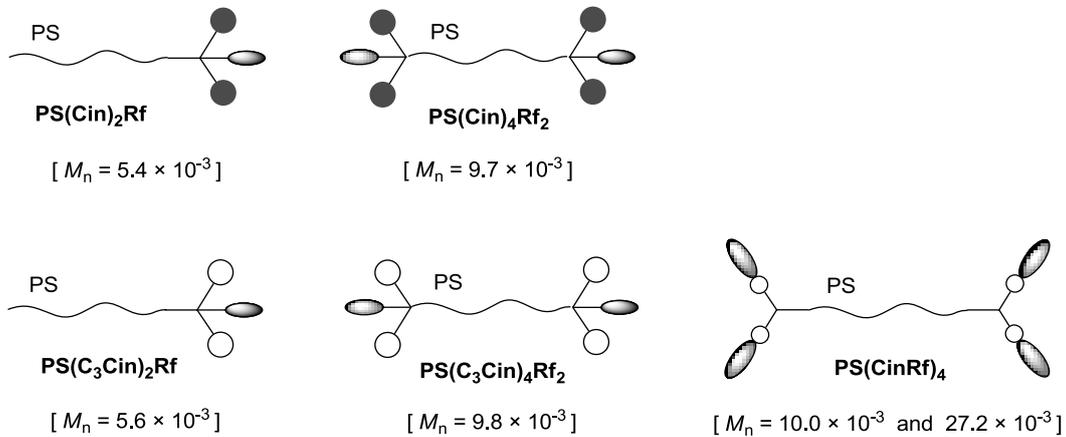
Fig. 2.7.35. GPC curves of both-end-functionalized PMEEMA after functional group transformations.

第3章 結果と考察

3.1. はじめに

本研究ではリビングアニオン重合法と定量的な官能基変換反応を用い、鎖末端に Rf 基とシンナモイル基を同時に有する一次構造の明確な PS (5 種類)、及び PMEEMA (2 種類)の合成を行った(Fig. 3.1.1.)。

end-functionalized PS



end-functionalized PMEEMA

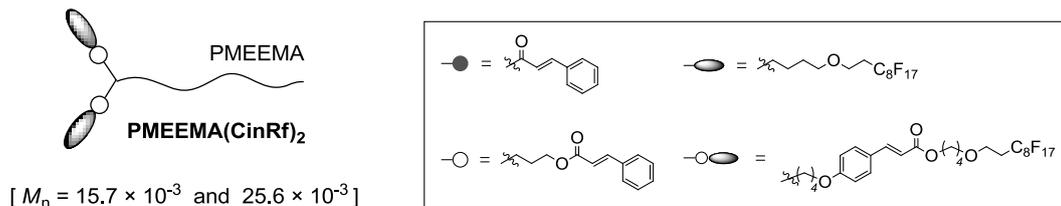


Fig. 3.1.1. End-functionalized polymers with both Rf group and cinnamoyl groups.

得られたポリマーをスピコート法によりカバーガラス上に製膜後、高真空下で anneal 処理を行った。次いで高圧水銀ランプ(365 nm, 400 W)を用いて UV 照射を行い、フィルム表面上でシンナモイル基の光二量化反応を行った。光架橋反応を行うことでフィルム表面のポリマー鎖の分子運動性を低下させ、安定な撥水・撥油性フィルム表面の構築を目指した(Fig. 3.1.2.)。

この章ではまず、ポリマーフィルム表面における光二量化反応の進行と架橋率を調べるために GPC 測定を行った。UV 照射を行ったポリマーフィルムではシナモイル基の光二量化反応により分子量の増加が考えられる。そこで、UV 照射したフィルムを THF に浸し、溶解したポリマーの GPC 測定を行い、ピーク面積比から光架橋反応の進行を追跡した。ここでは、末端導入したシナモイル基の化学構造(結合様式や導入位置)が光架橋率に与える影響について議論する。

次に、光架橋によるポリマーフィルム表面の安定化について調べるため、接触角測定及び XPS 測定を行い、ポリマーフィルムの表面構造解析を行った。接触角測定では水、dodecane を用い、ポリマーフィルム表面の撥水・撥油性を測定した。また、XPS 測定によりポリマーフィルム最表面の元素分析を行うことで、フィルム表面への Rf 基の濃縮率を調べた。加えて、長時間安定な撥水・撥油性表面の形成を調べるため、水または dodecane への浸漬処理した前後のフィルムについて比較検討した。

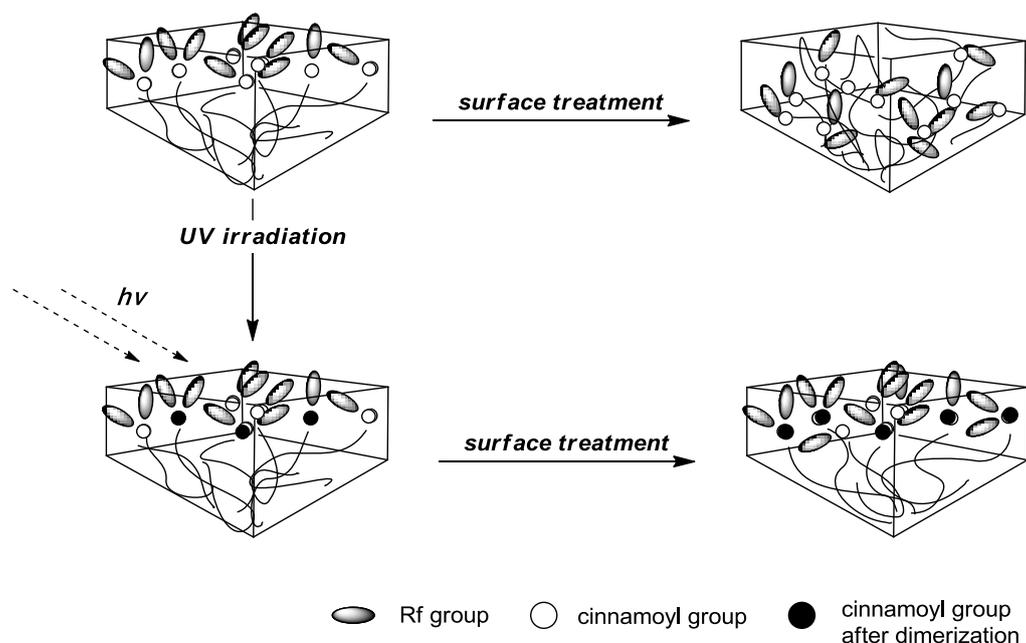


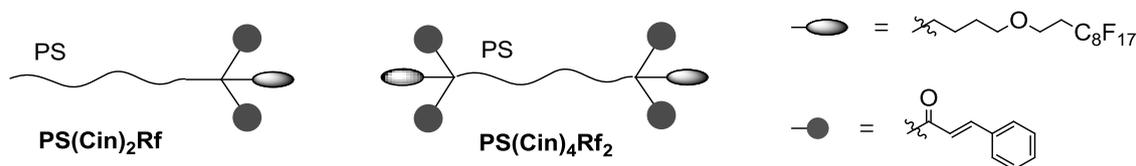
Fig. 3.1.2. Schematic illustration for stabilization of fluoropolymer film surface with cinnamoyl groups.

3.2. ポリマーフィルム表面での光二量化反応

1 - 5 時間 UV 照射したポリマーフィルムを THF に浸し、溶解したポリマーの GPC 測定を行い、GPC カーブの面積比から光架橋率を求め、UV 照射時間に対するポリマーフィルム表面における光二量化反応について検討を行った。

3.2.1 末端官能基化 PS フィルム

(1) PS(Cin)₂Rf 及び PS(Cin)₄Rf₂ フィルム表面での光二量化反応



GPC 測定の結果、UV 照射を行った PS(Cin)₂Rf フィルムにおいて高分子量体の生成が確認された(Fig. 3.2.1)。高分子量側に出現したピークの分子量が低分子量側原料ポリマーのピークの約 2 倍の分子量となっていることからシナモイル基の光二量化反応によって生じた原料ポリマーの二量化物に相当するものだと考えられる。GPC カーブの面積比から光架橋率は 1 時間の UV 照射で 19.7%、3 時間の UV 照射で 32.8%、5 時間の UV 照射で 31.1%であった。光架橋率は 3 時間まで UV 照射時間に伴い増加がみられたが、それ以降では光二量化の進行はみられず一定となった。

また、両末端官能基化 PS(Cin)₄Rf₂ フィルムにおいても UV 照射後、シナモイル基の光二量化による高分子量体の生成が確認された(Fig. 3.2.1)。GPC カーブの面積比から光架橋率は 1 時間の UV 照射で 18.8%、3 時間の UV 照射で 39.1%、5 時間の UV 照射で 44.6%であった。光二量化反応は UV 照射時間の増加に伴い増加し、5 時間の UV 照射においてわずかではあるが、原料ポリマーの約 3 倍の分子量に相当する肩ピークが確認された。

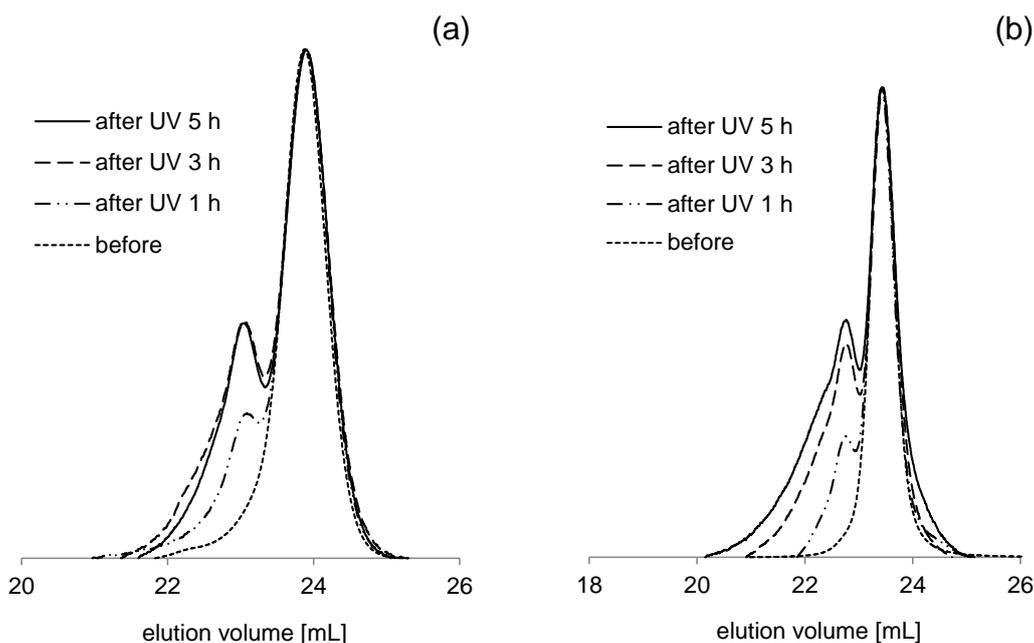


Fig. 3.2.1. GPC curves of end-functionalized polystyrene with cinnamoyl groups and Rf group after UV irradiation (a) $\text{PS}(\text{Cin})_4\text{Rf}_2$, (b) $\text{PS}(\text{Cin})_4\text{Rf}_2$

フィルム化したポリマーは、鎖末端に2つのシンナモイル基を有する構造であるため、シンナモイル基の光二量化反応による生成物は二量体のみならず、三量体や四量体などの数量体の形成による高分子量体の生成も考えられる。しかしながら GPC 測定の結果、片末端官能基化 PS ($\text{PS}(\text{Cin})_2\text{Rf}$) では光架橋反応による生成物の大部分は二量体の形成にとどまっていた。3 時間以上 UV 照射を続けても光二量化反応はこれ以上進行せず、分子運動性が低いポリマーフィルム表面での光架橋反応の限界がみられた。一方で、両末端官能基化 PS ($\text{PS}(\text{Cin})_4\text{Rf}_2$) では二量化物以上の高分子量体の生成も多くみられると共に、片末端官能基化 PS ($\text{PS}(\text{Cin})_2\text{Rf}$) に比べ、高い光架橋化率を示した。さらに 3 時間以上 UV 照射を続けると、わずかだが光二量化反応の進行が確認された。*sec-BuLi* を開始剤として用いたポリマーでは、開始剤残基である *sec-Bu* 基がポリマー主鎖に比べ低い表面自由エネルギーを有することが知られている。このため、*sec-BuLi* を開始剤として合成した $\text{PS}(\text{Cin})_2\text{Rf}$ の場合、Rf 基と共にわずかに *sec-Bu* 基が表面濃縮す

ることが考えられる。一方で、KNaph を開始剤として合成した $\text{PS}(\text{Cin})_4\text{Rf}_2$ では *sec*-Bu 基を持たないため、 $\text{PS}(\text{Cin})_2\text{Rf}$ に比べ Rf 基及びシナモイル基の表面濃縮率が高くなり、高い光反応性を示したと考えられる(Fig. 3.2.2.)。

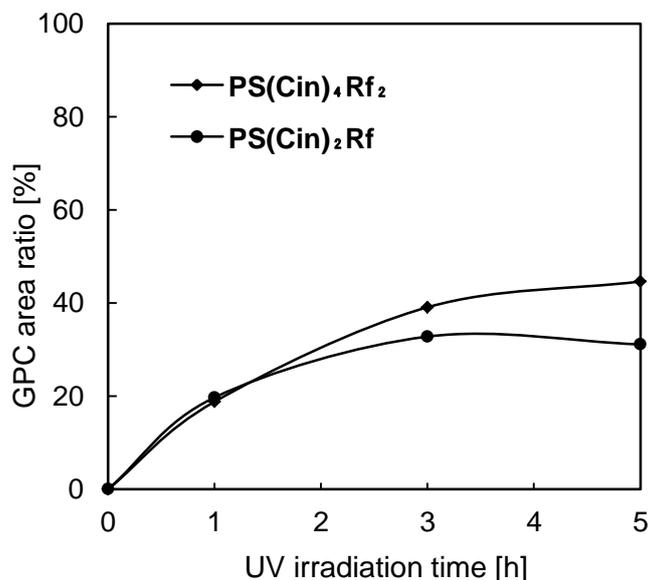
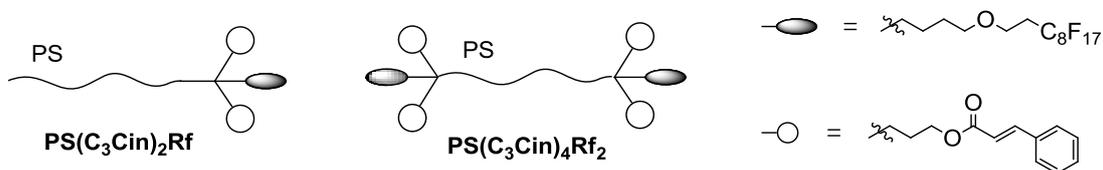


Fig. 3.2.2. GPC peak area ratio of photodimerized polymers of $\text{PS}(\text{Cin})_2\text{Rf}$ and $\text{PS}(\text{Cin})_4\text{Rf}_2$.

(2) $\text{PS}(\text{C}_3\text{Cin})_2\text{Rf}$ 及び $\text{PS}(\text{C}_3\text{Cin})_4\text{Rf}_2$ フィルム表面での光二量化反応



末端導入されたシナモイル基の構造が光二量化反応へ与える影響を調べるため、アルキル鎖を介してシナモイル基の導入を行ったポリマーフィルムを用い、光架橋反応の検討を行った。

GPC 測定の結果、UV 照射を行った $\text{PS}(\text{C}_3\text{Cin})_2\text{Rf}$ フィルムにおいて高分子量体の生成が確認された(Fig. 3.2.3.)。高分子量側に出現したピークの分子量が低

分子量側原料ポリマーのピークの約2倍の分子量となっていることからシナモイル基の光二量化反応によって生じた原料ポリマーの二量化物に相当するものである。GPCカーブの面積比から光架橋率は1時間のUV照射で24.2%、3時間のUV照射で47.2%、5時間のUV照射で45.5%であった。光架橋率は3時間までUV照射時間に伴い増加がみられたが、それ以降では光二量化の進行はみられず一定となり、生成物の大部分は二量体の形成にとどまっていた。

また、 $\text{PS}(\text{C}_3\text{Cin})_4\text{Rf}_2$ フィルムにおいてもUV照射後、シナモイル基の光二量化による高分子量体の生成が確認された(Fig. 3.2.3.)。GPCカーブの面積比から光架橋率は1時間のUV照射で45.5%、3時間のUV照射で56.9%、5時間のUV照射で61.6%であった。光架橋率はUV照射時間の増加に伴い増加し、5時間のUV照射において原料ポリマーの約3倍の分子量に相当する肩ピークが確認された。

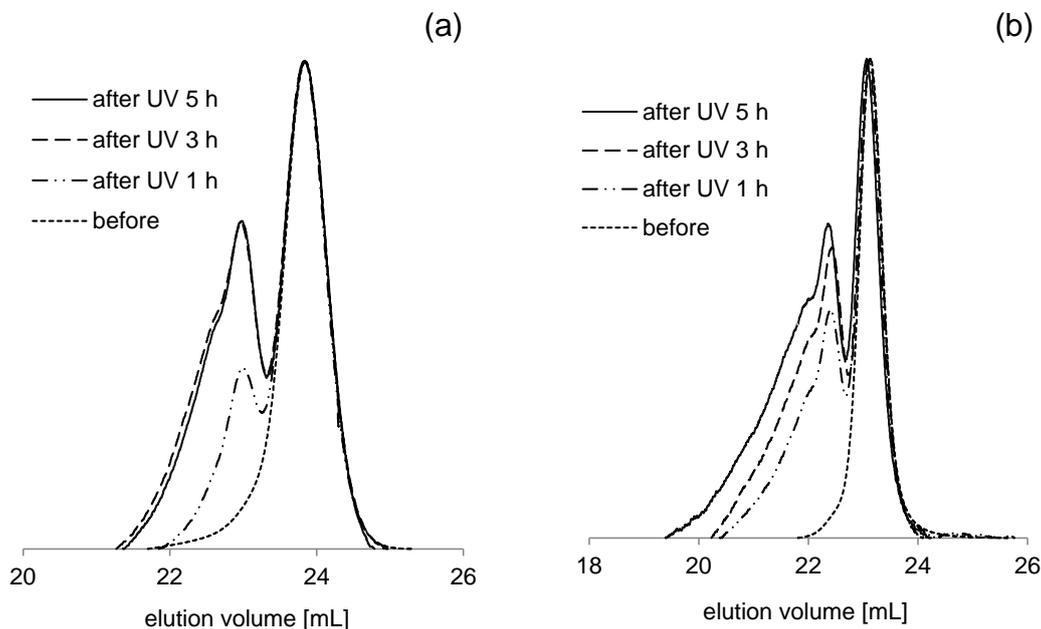


Fig. 3.2.3. GPC curves of end-functionalized polystyrene with cinnamoyl groups and Rf group after UV irradiation (a) $\text{PS}(\text{C}_3\text{Cin})_2\text{Rf}$ (b) $\text{PS}(\text{C}_3\text{Cin})_4\text{Rf}_2$.

GPC 測定の結果、アルキル鎖を介して導入を行ったポリマー(**PS(C₃Cin)₂Rf** 及び **PS(C₃Cin)₄Rf₂**)の方が、アルキル鎖を介さず導入したポリマー(**PS(Cin)₂Rf** 及び **PS(Cin)₄Rf₂**)に比べ、高い光架橋化率を示すことが分かった(Fig. 3.2.4.)。

シンナモイル基がアルキル鎖を介して導入されているポリマーでは、フィルム表面でのシンナモイル基の運動性(自由度)が高い。このため、フィルム表面でのシンナモイル基どうしの接近が容易に起こり、高い光反応性を示したと考えられる。さらに、アルキル鎖を介してシンナモイル基を導入した片末端官能基化 PS (**PS(C₃Cin)₂Rf**)は、アルキル鎖を介さず導入した両末端官能基化 PS (**PS(Cin)₄Rf₂**)と比較し、高い光架橋化率を示した。この結果から、両末端への官能基導入よりも、シンナモイル基の運動性(自由度)を増加させる方が、フィルム表面での架橋反応に与える影響が大きいことが分かった。

以上の結果から、ポリマーフィルム表面でのシンナモイル基の光二量化反応には、シンナモイル基の運動性(自由度)が大きく寄与することが示唆された。

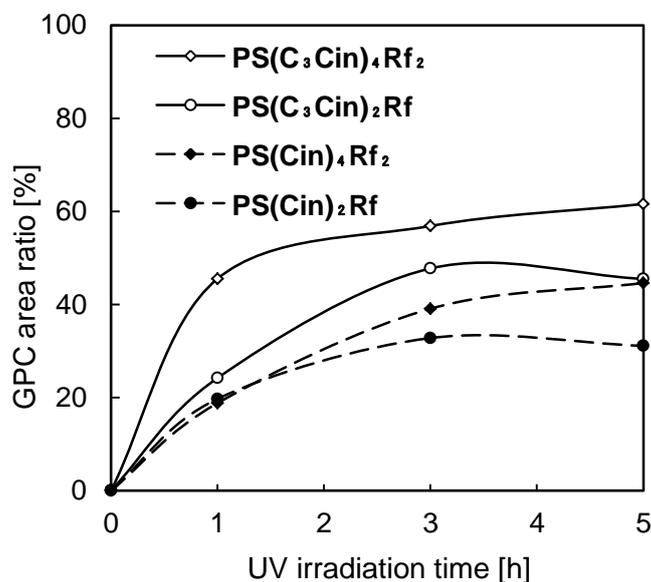
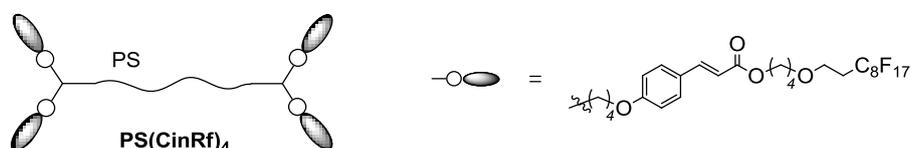


Fig. 3.2.4. GPC peak area ratio of photodimerized polymers of **PS(Cin)₂Rf**, **PS(Cin)₄Rf₂**, **PS(C₃Cin)₂Rf** and **PS(C₃Cin)₄Rf₂**.

(3) $\text{PS}(\text{CinRf})_4$ フィルム表面での光二量化反応



末端導入されたシンナモイル基の構造が光二量化反応へ与える影響を更に詳しく調べるため、 $\text{PS}(\text{CinRf})_4$ フィルムを用い、光架橋反応の検討を行った。 $\text{PS}(\text{CinRf})_4$ では一つのユニットに Rf 基とシンナモイル基を同時に有する RfCinBr (Rf 化シンナモイル基)を用いて鎖末端へ導入を行っている。このため、 $\text{PS}(\text{C}_3\text{Cin})_4\text{Rf}_2$ と比較しシンナモイル基と Rf 基の分子内における距離が短い構造となっている。 $\text{PS}(\text{CinRf})_4$ では光二量化反応へ与える分子量の影響についても検討を行った。

GPC 測定の結果、UV 照射後 $\text{PS}(\text{CinRf})_4$ [15.7k]フィルムにおいて高分子量体の生成が確認された(Fig. 3.2.5.) 高分子量側に出現したピークの分子量が低分子量側原料ポリマーのピークの約 2 倍の分子量となっていることからシンナモイル基の光二量化反応によって生じた原料ポリマーの二量化物に相当するものである。GPC カーブの面積比から光架橋率は 1 時間の UV 照射で 61.6%であり、光二量化反応によって生じた二量化物よりもさらに分子量の高い生成物も多くみられた。さらに、3 時間以上の UV 照射では THF をはじめ各種溶媒にポリマーフィルムが不溶となった。

また、 $\text{PS}(\text{CinRf})_4$ [25.6k]フィルムにおいても UV 照射後、シンナモイル基の光二量化による高分子量体の生成が確認された(Fig. 3.2.5.)。GPC カーブの面積比から光架橋率は 1 時間の UV 照射で 50.3%であり、 $\text{PS}(\text{CinRf})_4$ [15.7k]フィルム同様、光二量化反応によって生じた二量化物以上の高分子量体の生成も多くみられ、3 時間以上の UV 照射では $\text{PS}(\text{CinRf})_4$ [15.7k]同様、各種溶媒にポリマーフィルムが不溶となった。

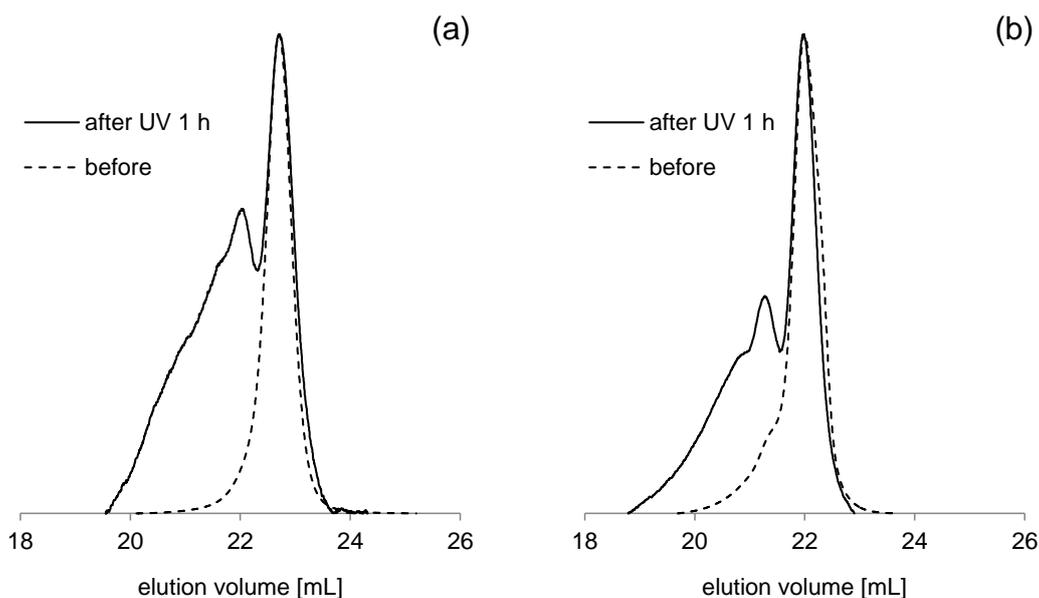


Fig. 3.2.5. GPC curves of end-functionalized polystyrene with cinnamoyl groups and Rf group after UV irradiation (a) $\text{PS}(\text{CinRf})_4$ [15.7k] (b) $\text{PS}(\text{CinRf})_4$ [25.6k].

GPC測定の結果、 $\text{PS}(\text{C}_3\text{Cin})_4\text{Rf}_2$ フィルムに対して $\text{PS}(\text{CinRf})_4$ フィルムの方が、高い光架橋率を示した(Fig. 3.2.6.)。この結果からポリマーフィルム表面での光架橋にはシンナモイル基の運動性(自由度)のみならず、表面濃縮作用を有し、配向性を持つ Rf 基との分子内における距離も大きく寄与することが示された。また、 $\text{PS}(\text{CinRf})_4$ フィルムでは3時間以上のUV照射でポリマーフィルムが不溶化した。これは光架橋反応の進行により Rf 基がフィルム表面に固定され、溶媒に安定なフィルム表面が形成されたためだと考えられる。

分子量の効果では、 $\text{PS}(\text{CinRf})_4$ [25.6k] フィルムに対し、分子量の小さい $\text{PS}(\text{CinRf})_4$ [15.7k] フィルムの方が高い光架橋率を示した。ポリマーフィルム表面の分子運動性は、第1章で述べたように分子量の増加に伴い低下することが知られている。このため、 $\text{PS}(\text{CinRf})_4$ [25.6k] と比べ、フィルム表面での分子運動性が高い $\text{PS}(\text{CinRf})_4$ [15.7k] ではフィルム表面でのシンナモイル基どうしの接近が容易に起こり、高い光架橋率を示したと考えられる。

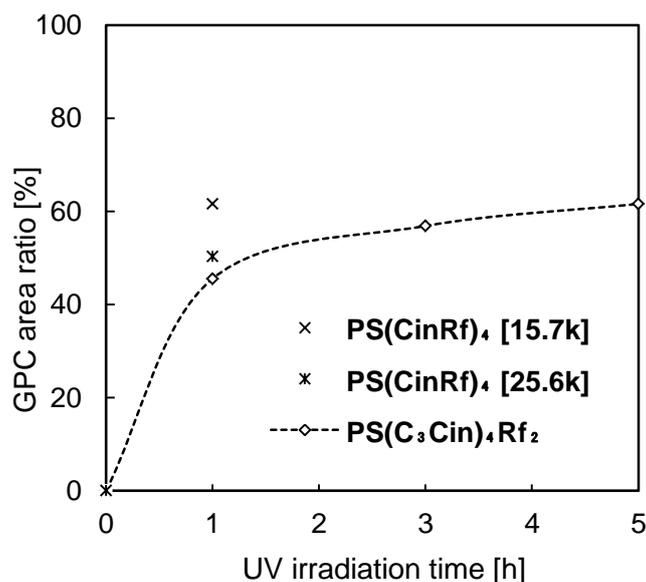
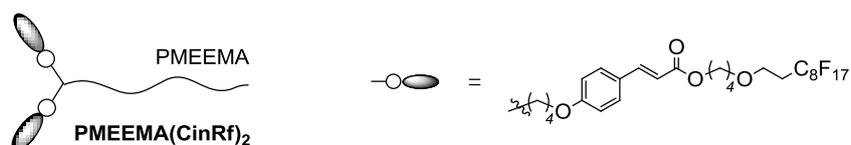


Fig. 3.2.6. GPC peak area ratio of photodimerized polymers of **PS(Cin)₄Rf₂**, **PS(CinRf)₄ [15.7k]** and **PS(CinRf)₄ [25.6k]**.

3.2.2. 末端官能基化 PMEEMA

(1) PMEEMA(CinRf)₂ フィルム表面での光二量化反応



GPC 測定の結果、UV 照射後 **PMEEMA(CinRf)₂ [10.0k]** フィルムにおいて高分子量体の生成が確認された(Fig. 3.2.7.)。高分子量側に出現したピークの分子量が低分子量側原料ポリマーのピークの約 2 倍の分子量となっていることからシナモイル基の光二量化反応によって生じた原料ポリマーの二量化物に相当するものである。GPC カーブの面積比から光架橋率は 1 時間の UV 照射で 44.0%、3 時間の UV 照射で 64.0%、5 時間の UV 照射で 72.7%であり、光二量化反応によって生じた三量化物以上の高分子量体の生成も多くみられた。

また、**PMEEMA(CinRf)₂** [27.2k]フィルムにおいても UV 照射後、シナモイル基の光二量化による高分子量体の生成が確認された(Fig. 3.2.7.)。GPC カーブの面積比から光架橋率は 1 時間の UV 照射で 71.0%、3 時間の UV 照射で 83.8% であり、光二量化反応によって生じた三量化物以上の高分子量体の生成も多くみられた。さらに、5 時間の UV 照射では THF をはじめ各種溶媒にポリマーフィルムが不溶となった。

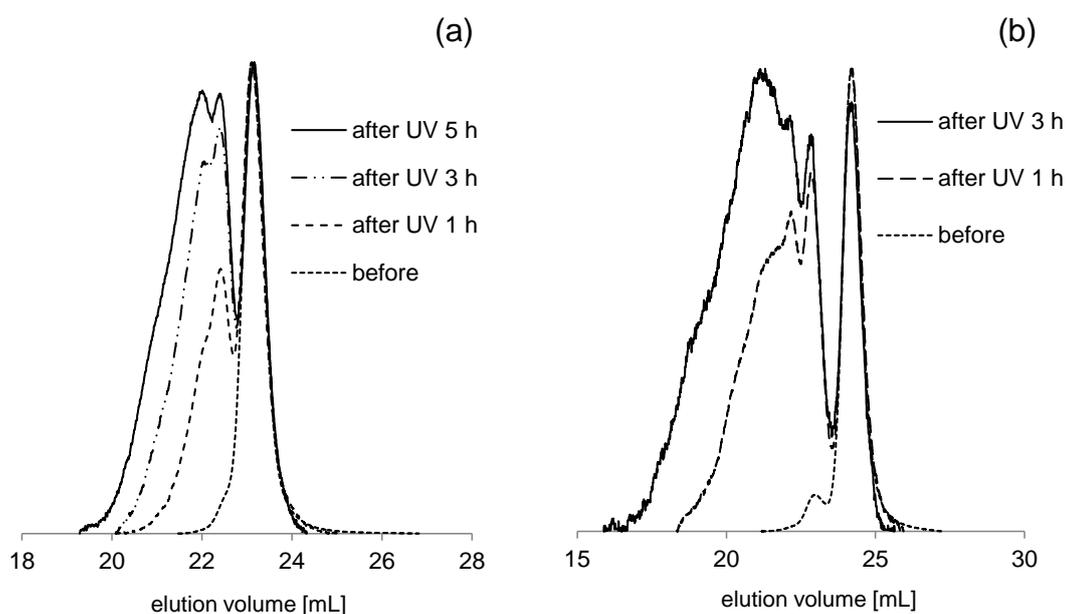


Fig. 3.2.7. GPC curves of end-functionalized PMEEMA with cinnamoyl groups and Rf group after UV irradiation (a) **PMEEMA(CinRf)₂** [10.0k] (b) **PMEEMA(CinRf)₂** [27.2k].

GPC 測定の結果、**PMEEMA(CinRf)₂** フィルムでは主鎖が PS であるポリマーフィルムに比べ、非常に高い光架橋率を示すことが分かった(Fig. 3.2.8.)。PMEEMA は室温以下の低いガラス転移温度($T_g = -38$ °C)を有するため、フィルム全体でポリマー鎖の分子運動性が高い。このため、シナモイル基どうしの接近が容易に起こり、主鎖が PS ($T_g = 100$ °C)であるポリマーフィルムと比較し、高い光架橋率を示したと考えられる。

分子量の効果についてしてみると、**PMEEMA(CinRf)₂** [27.2k]フィルムに対し、分子量が小さくポリマー鎖の運動性が高いと考えられる **PMEEMA(CinRf)₂**

[10.0k]フィルムの方が低い光架橋率を示す結果となった。**PMEEMA(CinRf)₂** [27.2k]では末端導入率が 96.3%であるのに対し、**PMEEMA(CinRf)₂** [10.0k]では末端導入率が 91.2%とわずかに低い末端導入率となっている。このため**PMEEMA(CinRf)₂** [27.2k]の方が Rf 基及びシナモイル基の表面濃縮率が高くなり、高い光反応性を示したと推定している。

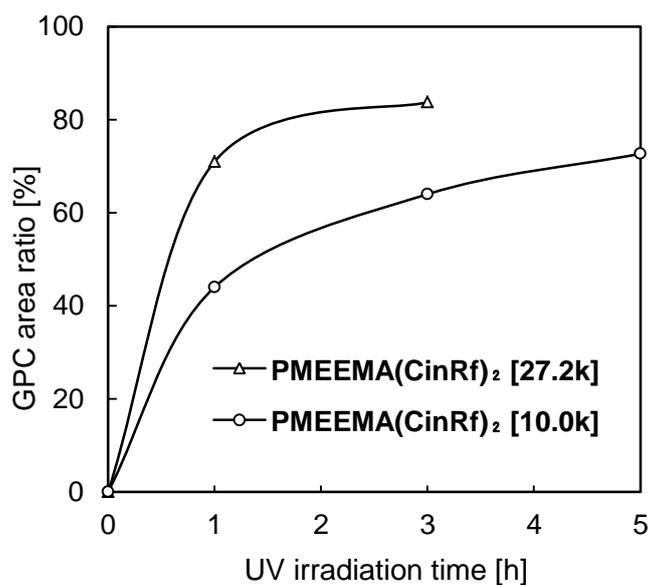


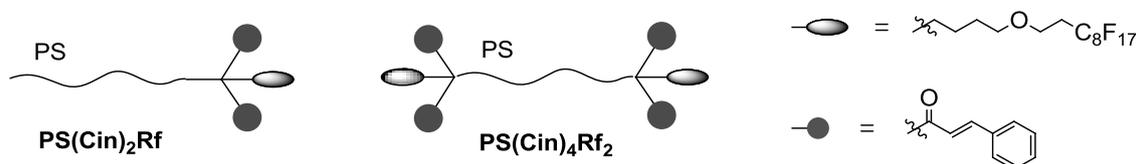
Fig. 3.2.8. GPC peak area ratio of photodimerized polymers of **PS(Cin)₄Rf₂**, **PMEEMA(CinRf)₂** [10.0k] and **PMEEMA(CinRf)₂** [27.2k].

3.3. ポリマーフィルムの表面構造解析

水及び dodecane を用いた接触角測定を行い、ポリマーフィルム表面の撥水・撥油性を測定した。末端官能基化 PMEEMA では水を用いた接触角測定の際、経時変化を確かめるため、1 秒毎に 120 点測定を行った。さらに XPS 測定によるポリマーフィルム最表面の元素分析を行うことで、フィルム表面への Rf 基の濃縮率を求めた。加えて、光架橋による安定的な撥水・撥油性表面の構築を調べるため、水または dodecane への浸漬処理前後の値を比較した。末端 Rf 基化 PS では dodecane への浸漬処理後、親油性 PS 主鎖の影響で撥油性の低下が生じること、一方末端 Rf 基化 PMEEMA では水への浸漬処理後、親水性 PMEEMA 主鎖の影響により撥水性の低下が生じることが予想される。末端 Rf 基化 PS では UV 照射を行い光架橋反応させたポリマーフィルムと UV 未照射のポリマーフィルムをそれぞれ dodecane に 30 分間浸漬する表面処理を行った。一方、末端 Rf 基化 PMEEMA では UV 照射を行ったポリマーフィルムと UV 未照射のポリマーフィルムをそれぞれ 50 °C の水に 30 分間浸漬する表面処理を行った。それぞれ浸漬処理したポリマーフィルムを一晩風乾後、接触角測定及び XPS 測定により表面構造解析を行い、安定的な撥水・撥油性表面の構築を調べた。

3.3.1 末端官能基化 PS フィルム

(1) $\text{PS}(\text{Cin})_2\text{Rf}$ 及び $\text{PS}(\text{Cin})_4\text{Rf}_2$ フィルムの表面構造解析

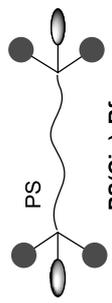


$\text{PS}(\text{Cin})_2\text{Rf}$ 及び $\text{PS}(\text{Cin})_4\text{Rf}_2$ の各ポリマーフィルムの表面構造解析の結果を Table 3.3.1.にまとめた。

接触角測定の結果、すべてのポリマーフィルムにおいて水の接触角の値が 100° 前後を示し、PS フィルムに比べ約 10° 増加した。同様に dodecane を用いた測定では、PS フィルムが完全に dodecane で覆われてしまった状態であるのに対して、末端に Rf 基を導入した PS では接触角が 20° 前後の値まで増加した。さらに、XPS 測定の結果、ポリマーフィルム最表面では bulk 値(計算値)に比べ 3–4 倍のフッ素元素が確認された。これらの結果から $\text{PS}(\text{Cin})_2\text{Rf}$ 及び $\text{PS}(\text{Cin})_4\text{Rf}_2$ の各ポリマーフィルムにおいて、Rf 基の表面濃縮作用及び、撥水・撥油性表面の形成が示された。

UV 照射を行ったポリマーフィルムでは、フィルム表面の乱れや剥離、変色等は起きておらず、平滑なフィルム表面を維持しており、接触角測定における液滴の形状も均一であった。加えて、XPS 測定において酸素元素の著しい増加がみられないことから UV 照射によるフィルム表面の酸化が起きていないことを確認した。しかしながら、dodecane 滴下後に生じる経時変化は、表面光架橋を行ったフィルムにおいても、UV 未照射フィルム同様、液滴が滴下直後に潰れてしまい接触角を高い値で維持ができず、接触角は 20° 前後の値を示した。これはフッ素含有率が低く表面が Rf 基で完全には覆われていなく、表面近傍に存在する親油性 PS 主鎖の影響が現れている。

Table 3.3.3. Surface characterization of **PS(C₃Cin)₂Rf** and **PS(C₃Cin)₄Rf₂** films

type		$M_n \times 10^{-3}$	Rf groups		cinnamoyl groups obsd. [calcd.] ^a	UV irradiation [h]	photo-cross- linked [%] ^c		contact angle [deg.]		XPS atomic % ^{f,g}		
			obsd. [calcd.] ^a	[1]			2.00 [2]	water ^d	dodecane ^e	C	F	O	
PS		-	-	-	-	-	101.5	20.0	82.3	14.7	3.0	-	-
PS(Cin) ₂ Rf		5.6 ^a	0.96 [1]	2.00 [2]	1	24.2	104.2	17.8	-	-	-	-	-
					3	47.8	104.1	20.7	81.6	12.6	5.8	-	-
					5	45.5	98.8	19.4	-	-	-	-	-
PS(Cin) ₄ Rf ₂		9.8 ^b	1.99 [2]	3.48 [4]	-	-	95.7	23.6	84.0	13.6	2.4	-	-
					1	45.5	95.0	22.5	82.0	14.2	3.8	-	-
					3	56.9	95.2	22.0	81.5	14.1	4.3	-	-
					5	61.6	97.4	22.6	82.9	12.3	4.8	-	-

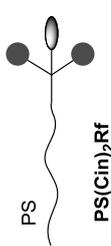
^a Determined by ¹H-NMR ^b Determined by SEC. ^c Determined by area ratio of SEC curves. ^d PS film = 87.8 [deg.] ^e PS film = not detectable ^f take-off angle = 10° (1.7 nm depth) ^g Calculated atomic composition (C/F/O) of **PS(C₃Cin)₂Rf** and **PS(C₃Cin)₄Rf₂** were (95.5/3.3/1.3) and (93.3/4.7/2.0) respectively.

次に dodecane への浸漬処理を行った **PS(Cin)₂Rf** 及び **PS(Cin)₄Rf₂** の各ポリマーフィルムの表面構造解析の結果を Table 3.3.2.にまとめた。5 時間の UV 照射により表面架橋を行ったポリマーフィルムと UV 未照射のポリマーフィルムをそれぞれ dodecane へ浸漬処理し、対応する浸漬処理を行っていないフィルムとの比較から、表面光架橋が撥油性フィルム表面の安定化に与える影響について調べた。

接触角測定の結果、dodecane への浸漬処理後、**PS(Cin)₂Rf**、**PS(Cin)₄Rf₂** いずれの場合も、UV 照射の有無によらず、dodecane を用いた接触角が数秒間で著しく減少し、完全に dodecane で覆われてしまった状態となった。さらに XPS 測定の結果、dodecane への浸漬処理後、ポリマーフィルム最表面でのフッ素元素の割合が低下していることが分かった。これらの結果から、**PS(Cin)₂Rf**、**PS(Cin)₄Rf₂** フィルムでは表面光架橋を用いた安定的な撥油性表面の形成には至らなかった。撥油性の低下は、フィルム表面のポリマー鎖の分子運動性が高いため、dodecane への浸漬処理によって PS フィルム最表面の構造が変化したことに起因している。**PS(Cin)₂Rf**、**PS(Cin)₄Rf₂** フィルムでは、ポリマーフィルム表面の分子鎖の運動性を抑制し、Rf 基をフィルム表面に固定する程の光架橋率には達しておらず、フィルム最表面の構造変化を防ぐことができなかったためだと考えている。

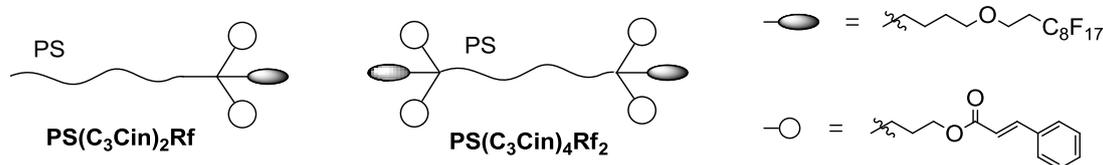
一方で dodecane への浸漬処理後においても、bulk 値(計算値)に比べ、ポリマーフィルム最表面のフッ素元素の割合は高い値を示した。このことから dodecane への浸漬処理によるフィルム表面の構造変化は数 nm オーダーで生じており、フィルム最表面のみが構造変化していることが示唆される。

Table 3.3.2. Stability of **PS(Cin)₂Rf** and **PS(Cin)₄Rf₂** films surface

type	$M_n \times 10^{-3}$	Rf groups		cinnamoyl groups obsd. [calcd.] ^a	UV irradiation [h]	photo-cross- linked [%] ^c	C.A. of dodecane [deg.]		XPS fluorine atomic % ^{e f}	
		obsd. [calcd.] ^a	obsd. [calcd.] ^a				before	after	before	after
 PS(Cin) ₂ Rf	5.4 ^a	0.96 [1]	2.00 [2]	-	-	20.0 / N/D	[N/D]	12.3 /	6.6 [-5.7]	
 PS(Cin) ₄ Rf ₂	9.7 ^b	1.99 [2]	3.40 [4]	3	32.8	22.3 / N/D	[N/D]	14.0 /	8.2 [-5.8]	
				-	-	21.5 / N/D	[N/D]	12.2 /	10.2 [-2.0]	
				5	44.6	23.1 / N/D	[N/D]	13.9 /	10.9 [-3.0]	

^a Determined by ¹H-NMR. ^b Determined by SEC. ^c Determined by area ratio of SEC curves. ^d Polymer films were soaked in dodecane at r.t. for 30 min. ^e take-off angle = 10° (1.7 nm depth) ^f Calculated atomic composition (C/F/O) of **PS(Cin)₂Rf** and **PS(Cin)₄Rf₂** were (95.5/3.2/1.3) and (93.8/4.8/1.4) respectively.

(2) $\text{PS}(\text{C}_3\text{Cin})_2\text{Rf}$ 及び $\text{PS}(\text{C}_3\text{Cin})_4\text{Rf}_2$ フィルムの表面構造解析

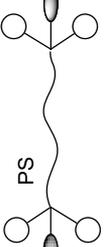


$\text{PS}(\text{C}_3\text{Cin})_2\text{Rf}$ 及び $\text{PS}(\text{C}_3\text{Cin})_4\text{Rf}_2$ の各ポリマーフィルムの表面構造解析の結果を Table 3.3.3 に示す。

接触角測定の結果、 $\text{PS}(\text{Cin})_2\text{Rf}$ 、 $\text{PS}(\text{Cin})_4\text{Rf}_2$ フィルム同様、すべてのポリマーフィルムにおいて水の接触角の値が 100° 前後を示し、PS フィルムに比べ約 10° 増加した。同様に dodecane を用いた測定では、PS フィルムが完全に dodecane で覆われてしまった状態であるのに対して、末端に Rf 基を導入した PS では接触角が 20° 前後の値まで増加した。さらに、XPS 測定の結果、ポリマーフィルム最表面では bulk 値(計算値)に比べ 3–4 倍のフッ素元素が確認された。これらの結果から $\text{PS}(\text{C}_3\text{Cin})_2\text{Rf}$ 及び $\text{PS}(\text{C}_3\text{Cin})_4\text{Rf}_2$ の各ポリマーフィルムにおいて、Rf 基の表面濃縮及び、撥水・撥油性表面の形成が示された。

UV 照射を行ったポリマーフィルムにおいても、 $\text{PS}(\text{Cin})_2\text{Rf}$ 、 $\text{PS}(\text{Cin})_4\text{Rf}_2$ フィルム同様、フィルム表面の乱れや剥離、変色等は起きておらず、平滑なフィルム表面を維持しており、接触角測定における液滴の形状も均一であった。加えて、XPS 測定において酸素元素の著しい増加がみられないことから UV 照射によるフィルム表面の酸化が起きていないことを確認した。しかしながら、dodecane 滴下後に生じる経時変化は、表面光架橋を行ったフィルムにおいても、UV 未照射フィルム同様、液滴が滴下直後に潰れてしまい接触角を高い値で維持ができず、接触角は 20° 前後の値を示した。

Table 3.3.3. Surface characterization of **PS(C₃Cin)₂Rf** and **PS(C₃Cin)₄Rf₂** films

type	$M_n \times 10^{-3}$	Rf groups		cinnamoyl groups		UV irradiation [h]	photo-cross-linked [%] ^c	contact angle [deg.]		XPS atomic % ^{f,g}		
		obsd. [calcd.] ^a	obsd. [1]	obsd. [calcd.] ^a	obsd. [2]			water ^d	dodecane ^e	C	F	O
 PS(C ₃ Cin) ₂ Rf	5.6 ^a	0.96 [1]	2.00 [2]	-	-	1	24.2	101.5	20.0	82.3	14.7	3.0
 PS(C ₃ Cin) ₄ Rf ₂	9.8 ^b	1.99 [2]	3.48 [4]	-	-	1	45.5	95.7	23.6	84.0	13.6	2.4
				3	56.9	3	56.9	95.2	22.0	81.5	14.1	4.3
				5	61.6	5	61.6	97.4	22.6	82.9	12.3	4.8

^a Determined by ¹H-NMR ^b Determined by area ratio of SEC curves. ^c Determined by area ratio of SEC curves. ^d PS film = 87.8 [deg.] ^e PS film = not detectable ^f take-off angle = 10° (1.7 nm depth) ^g Calculated atomic composition (C/F/O) of **PS(C₃Cin)₂Rf** and **PS(C₃Cin)₄Rf₂** were (95.5/3.3/1.3) and (93.3/4.7/2.0) respectively.

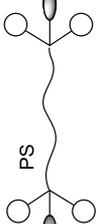
次に dodecane への浸漬処理を行った $\text{PS}(\text{C}_3\text{Cin})_2\text{Rf}$ 及び $\text{PS}(\text{C}_3\text{Cin})_4\text{Rf}_2$ の各ポリマーフィルムの表面構造解析の結果を Table 3.3.4.にまとめた。5 時間 UV 照射し表面架橋を行ったポリマーフィルムと、UV 未照射のポリマーフィルムをそれぞれ dodecane へ浸漬処理し、対応する浸漬処理を行っていないフィルムとの比較から、表面光架橋が与える撥油性フィルム表面への影響について調べた。

接触角測定の結果、UV 未照射の $\text{PS}(\text{C}_3\text{Cin})_2\text{Rf}$ フィルムは、dodecane への浸漬処理によって dodecane の接触角が著しく減少し、完全に dodecane で覆われてしまった状態となった。一方、UV 照射により表面架橋を行ったフィルムでは浸漬処理によって、接触角は 12.8° に低下したものの撥油性を維持していた。なお、ポリマーフィルム最表面におけるフッ素元素の割合は浸漬処理後、UV 照射の有無にかかわらず同程度の値であった。

両末端 $\text{PS}(\text{C}_3\text{Cin})_4\text{Rf}_2$ では UV 照射により表面架橋を行ったフィルムと UV 未照射フィルム共に、dodecane を用いた接触角の値は低下したものの撥油性を維持していることが分かった。一方、フィルム最表面におけるフッ素元素の割合は、UV 未照射フィルムでは低下したが、表面光架橋を行ったフィルムでは浸漬処理後においてもほとんど変化はみられず、一定の値を示した。

これらの結果、表面光架橋を行った $\text{PS}(\text{C}_3\text{Cin})_2\text{Rf}$ 、 $\text{PS}(\text{C}_3\text{Cin})_4\text{Rf}_2$ フィルムでは表面光架橋により耐油性は向上したが、Rf 基の表面固定化による安定的な撥油性表面の形成には至らなかった。 $\text{PS}(\text{C}_3\text{Cin})_2\text{Rf}$ 、 $\text{PS}(\text{C}_3\text{Cin})_4\text{Rf}_2$ では、アルキル鎖を介してシンナモイル基の導入を行っている。このアルキル鎖は表面光架橋率を増加させる効果はあるものの、表面架橋を行った後、架橋したシンナモイル基の運動性(自由度)を保つ効果も同時に持つことが考えられる。このように架橋後においても、アルキル鎖によってフィルム表面の分子運動性が保たれているため、ポリマーフィルム最表面の構造変化を完全に防ぐことができなかったと推定している。

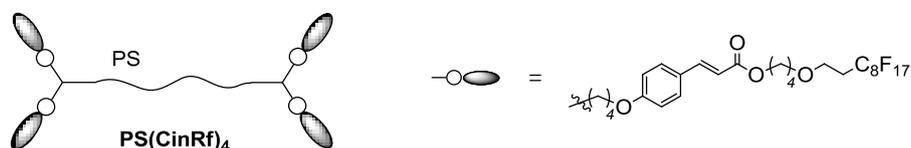
Table 3.3.4. Stability of **PS(C₃Cin)₂Rf** and **PS(C₃Cin)₄Rf₂** films surface

type	$M_n \times 10^{-3}$	Rf groups		cinnamoyl groups obsd. [calcd.] ^a	UV irradiation [h]	photo-cross- linked [%] ^c	C.A. of dodecane [deg.]		surface treatment ^d	
		obsd. [calcd.] ^a	obsd. [1]				2.00 [2]	before	after	XPS fluorine atomic % ^{e f}
 PS(C₃Cin)₂Rf	5.6 ^a	0.96 [1]	2.00 [2]	-	-	-	20.0 / N/D	[N/D]	14.7 /	9.9 [-4.8]
 PS(C₃Cin)₄Rf₂	9.8 ^b	1.99 [2]	3.48 [4]	3	47.8	19.4 /	12.8 [-6.6]	12.6 /	8.8 [-3.8]	
				5	61.6	22.6 /	12.3 [-10.3]	12.3 /	11.9 [-0.4]	

^a Determined by ¹H-NMR. ^b Determined by SEC. ^c Determined by area ratio of SEC curves. ^d Polymer films were soaked in dodecane at r.t. for 30 min.

^e take-off angle = 10° (1.7 nm depth) ^f Calculated atomic composition (C/F/O) of **PS(C₃Cin)₂Rf** and **PS(C₃Cin)₄Rf₂** were (95.5/3.3/1.3) and (93.3/4.7/2.0) respectively.

(3) PS(CinRf)₄ [15.7k] 及び [25.6k] フィルムの表面構造解析

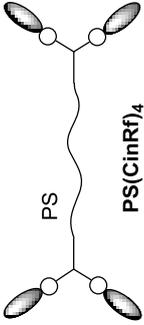


PS(CinRf)₄ [15.7k] 及び [25.6k]の各ポリマーフィルムの表面構造解析の結果を Table 3.3.5.に示す。

接触角測定の結果、[15.7k] ($M_n = 15.7 \times 10^3$)では、すべてのポリマーフィルムにおいて水の接触角の値が 100° 以上を示し、PS フィルムに比べ約 15° 増加した。また、[25.6k] ($M_n = 25.6 \times 10^3$)フィルムでは水の接触角の値が 95° 以上を示し、PS フィルムに比べ約 10° 増加した。同様に dodecane を用いた測定では、PS フィルムが完全に dodecane で覆われたしまった状態であるのに対して、PS(CinRf)₄ [15.7k]では接触角が 40° 前後の値まで増加し、PS(CinRf)₄ [25.6k]では 30° 前後まで増加した。さらに、XPS 測定の結果、ポリマーフィルム最表面では bulk 値(計算値)に比べ約 4 倍のフッ素元素が確認された。これらの結果から PS(CinRf)₄ [15.7k] 及び [25.6k]の各ポリマーフィルムにおいて、Rf 基の表面濃縮及び、撥水・撥油性表面の形成が示された。また予想通り、含フッ素ポリマーフィルムの表面特性は、分子量(フッ素含有率)に依存し、分子量の小さい[15.7k]のフィルムの方が高い撥水・撥油性を示した。

UV 照射を行ったポリマーフィルムにおいても、フィルム表面の乱れや剥離、変色等は起きておらず、平滑なフィルム表面を維持しており、接触角測定における液滴の形状も均一であった。加えて、XPS 測定において酸素元素の著しい増加がみられないことから UV 照射によるフィルム表面の酸化が起きていないことを確認した。

Table 3.3.5. Surface characterization of **PS(CinRf)₄** films

type	$M_n \times 10^{-3}$ ^a	UV irradiation [h]	photo-cross-linked [%] ^b	contact angle [deg.]		XPS atomic % ^{e f}		
				water ^c	dodecane ^d	C	F	O
	15.7	-	-	103.6	41.1	72.4	23.5	4.1
		1	59.1	103.7	39.3	69.4	24.5	6.1
		3	N/D	100.6	37.6	-	-	-
		5	N/D	102.6	40.3	71.7	21.5	6.8
		-	-	-	96.9	32.0	79.9	16.9
25.6	1	50.3	96.7	30.7	82.2	14.8	3.0	
	3	N/D	96.6	30.6	-	-	-	
	5	N/D	96.9	28.3	82.8	13.1	4.1	

^a Determined by SEC. ^b Determined by area ratio of SEC curves. ^c PS film = 87.8 [deg.] ^d PS film = not detectable

^e take-off angle = 10° (1.7 nm depth) ^f Calculated atomic composition (C/F/O) of **PS(CinRf)₂** [15.7k] and **PS(CinRf)₂** [25.6k] were (92.5/5.8/1.7) and (95.5/3.5/1.0) respectively.

次に dodecane への浸漬処理を行った **PS(CinRf)₄** [15.7k] 及び [25.6k] の各ポリマーフィルムの表面構造解析の結果を Table 3.3.6. にまとめた。1 時間または 5 時間 UV 照射し表面架橋を行ったポリマーフィルムと、UV 未照射のポリマーフィルムをそれぞれ dodecane へ浸漬処理し、対応する浸漬処理を行っていないフィルムとの比較から、表面光架橋が撥油性フィルム表面の安定化に与える影響について調べた。

接触角測定の結果、UV 未照射の **PS(CinRf)₄** [15.7k] フィルムは、dodecane への浸漬処理によって dodecane の接触角が減少し、33.9°を示した。一方で表面光架橋を行ったフィルムでは、浸漬処理前後で同様の接触角の値を示し、高い撥油性を維持した。さらに、ポリマーフィルム最表面におけるフッ素元素の割合も接触角測定の結果と同様、UV 未照射フィルムは大きく減少したのに対し、表面光架橋を行ったフィルムでは浸漬処理前後で変化は無く、高いフッ素表面濃縮を示していた。表面光架橋によりポリマーフィルム表面の分子運動性が大きく低下し、表面構造変化が抑制されたためであると考察される。以上の結果、**PS(CinRf)₄** [15.7k] フィルムでは、シンナモイル基を用いたフィルム表面架橋によって、安定的な撥水・撥油性表面が形成されることが示された。

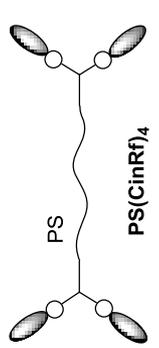
PS(CinRf)₄ [25.6k] では表面光架橋を行ったフィルムの場合、dodecane への浸漬処理前後で表面特性に変化はなく、撥油性表面を形成していた。しかしながら、UV 未照射フィルムにおいても接触角の値はわずかな低下にとどまり、表面特性に大きな変化はみられなかった。これは **PS(CinRf)₄** [25.6k] の分子量が $M_n = 25.6 \times 10^3$ と比較的大きく、室温下ではポリマーフィルム表面の分子運動性がそれほど高くないためだと考えられる。このため、室温に比べフィルム表面の分子運動性が高くなることが予想される 50 °C で、dodecane へ浸漬処理を行い、フィルム表面架橋が及ぼす撥油性への影響を調べた。

50 °C で dodecane への浸漬処理を行った結果、UV 未照射フィルムでは接触角の値が著しく減少し、完全に濡れた状態となった。さらに、ポリマーフィルム

最表面におけるフッ素元素も大きく減少し、**bulk 値**(計算値)に近い値となった。この結果、浸漬処理では浸漬温度の影響を強く受け、高い温度での浸漬処理は動的変化を大きく示すことが分かった。一方、表面光架橋を行ったフィルムでは1時間、5時間のUV照射共に、浸漬処理後においても液滴は形状を維持し、フィルム表面は撥油性を示した。さらに、ポリマーフィルム最表面におけるフッ素元素の割合も **bulk 値**(計算値)の約2倍の値を示したことから、ポリマーフィルム表面の運動性が非常に高い場合(50 °Cでの浸漬処理)においても、表面光架橋によって安定的な撥水・撥油性表面を形成することが分かった。

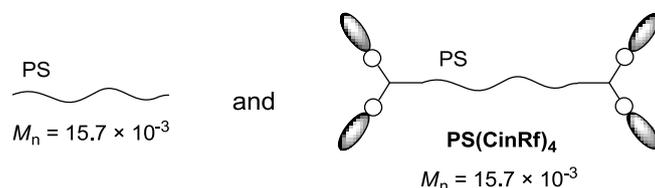
これらの結果から、**RfCinBr** を用いて Rf 化シナモイル基の導入を行った **PS(CinRf)₄** ではフィルム化した後、UV 照射により表面架橋を行いフィルム表面の分子運動性を低下させることで、安定した撥水・撥油性表面の構築に成功した。

Table 3.3.6. Stability of **PS(CinRf)₄** films surface

type	$M_n \times 10^{-3}^a$	UV irradiation [h]	photo-cross-linked [%] ^b	temp.	surface treatment ^c		
					C.A. of dodecane [deg.]	XPS fluorine atomic % ^{d,e}	before / after [difference]
	15.7	-	-	r.t.	41.1 / 33.9	23.5 / 18.6	[-7.2] / [-4.9]
		1	59.1	r.t.	39.3 / 38.1	24.5 / 21.9	[-1.2] / [-2.6]
		5	N/D	r.t.	40.3 / 37.8	21.5 / 20.1	[-2.5] / [-1.4]
	25.6	-	-	r.t.	32.0 / 28.9	16.9 / 16.9	[-3.1] / [0.0]
		1	50.3	r.t.	30.7 / 31.3	14.8 / 13.6	[0.6] / [-1.2]
		5	N/D	r.t.	28.3 / 28.1	13.1 / 11.3	[-0.2] / [-1.8]
		-	-	50 °C	32.0 / N/D	16.9 / 5.9	[N/D] / [-11.0]
		1	50.3	50 °C	30.7 / 17.2	14.8 / 7.9	[-13.5] / [-6.9]
		5	N/D	50 °C	28.3 / 12.8	13.1 / 7.3	[-15.5] / [-5.8]

^a Determined by SEC. ^b Determined by area ratio of SEC curves. ^c Polymer films were soaked in dodecane for 30 min. ^d take-off angle = 10° (1.7 nm depth) ^e Calculated atomic composition (C/F/O) of **PS(CinRf)₄** [15.7k] and **PS(CinRf)₄** [25.6k] were (92.5/5.8/1.7) and (95.5/3.5/1.0) respectively.

(4) PS(CinRf)₄ [15.7k]と PS のブレンドポリマーフィルムの表面構造解析

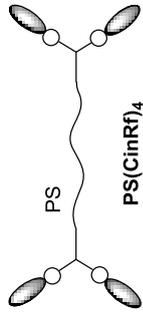


PS(CinRf)₄ では、シナモイル基の光二量化反応を用いた表面光架橋を行うことで、安定的な撥水・撥油性表面の形成に成功した。そこでさらに、PS(CinRf)₄ の表面改質剤としての性質を調べるため、PS(CinRf)₄ [15.7k]が 50 wt% (B50), 30 wt% (B30), 10 wt% (B10)となるよう PS ($M_n = 15.7 \times 10^{-3}$, $M_w/M_n = 1.10$)とのブレンドポリマーを調製し、フィルム化した後、表面構造解析を行った(Table 3.3.7.)。

接触角測定の結果、すべてのポリマーフィルムにおいて dodecane を用いた測定では、PS フィルムが完全に dodecane で覆われたしまった状態であるのに対して、ブレンドポリマーでは接触角が 35°以上の値まで増加した。さらに XPS 測定の結果、ポリマーフィルム最表面では bulk 値(計算値)に比べ約 4 倍のフッ素元素が確認された。これらの結果から B50, B30, B10 のすべてのポリマーフィルムにおいて、Rf 基の表面濃縮作用及び、撥水・撥油性表面の形成が示された。また予想通り、ブレンドポリマーでは PS(CinRf)₄ の質量分率(フッ素含有率)が減少するにつれて撥油性が低下する結果となった。一方、質量分率でわずか 10% の PS(CinRf)₄ [15.7k]を PS に加えるだけで高い撥油性フィルム表面を形成することが分かった。

UV 照射を行ったポリマーフィルムにおいても、フィルム表面の乱れや剥離、変色等は起きておらず、平滑なフィルム表面を維持しており、接触角測定における液滴の形状も均一であった。加えて、XPS 測定において酸素元素の著しい増加がみられないことから UV 照射によるフィルム表面の酸化が起きていないことを確認した。

Table 3.3.7. Surface characterization of blend films of **PS(CinRf)₄** and PS ^a

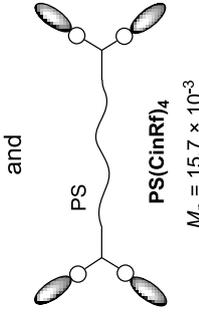
type	PS(CinRf)₄ [wt%]	UV irradiation [h]	contact angle of dodecane [deg.] ^b	XPS atomic % ^{c,d}		
				C	F	O
 PS $M_n = 15.7 \times 10^3$	B50	-	41.8	72.6	23.0	4.4
and  PS PS(CinRf)₄ $M_n = 15.7 \times 10^3$	B30	-	39.5	72.1	23.2	4.7
	B10	1	38.6	73.6	21.2	5.2
		-	36.9	76.7	19.3	4.0
		1	36.8	79.8	15.0	5.0

^a PS was synthesized by living anionic polymerization. [$M_n = 15.7 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.10$] ^b PS film = 87.8 [deg.] ^c take-off angle = 10° (1.7 nm depth) ^d Calculated atomic composition (C/F/O) of **B50**, **B30** and **B10** were (96.2/2.9/0.9), (97.8/1.7/0.5) and (99.2/0.6/0.2) respectively.

次に dodecane への浸漬処理を行ったブレンドポリマーフィルムの表面構造解析の結果を Table 3.3.8.にまとめた。1 時間の UV 照射により表面架橋を行ったポリマーフィルムと UV 未照射のポリマーフィルムをそれぞれ dodecane へ浸漬処理し、対応する浸漬処理を行っていないフィルムとの比較から、表面光架橋が撥油性フィルム表面の安定化に与える影響について調べた。

接触角測定の結果、dodecane への浸漬処理後、**B50, B30** の UV 未照射フィルムは dodecane を用いた接触角の値が 5°以上減少した。一方で、UV 照射により表面架橋を行ったフィルムでは浸漬処理後、**PS(CinRf)₄ [15.7k]**フィルムと同様に接触角の値はほぼ低下せず、高い撥油性を維持した。さらに、ポリマーフィルム最表面におけるフッ素元素の割合も、UV 未照射フィルムは大きく減少したのに対し、表面光架橋を行ったフィルムでは浸漬処理前後で変化はみられず、高いフッ素表面濃縮を示していた。また **B10** では表面光架橋を行ったフィルムにおいて、接触角の値の減少がわずかに確認されたが、ポリマーフィルム最表面におけるフッ素元素の割合は変化せず、高い撥油性を維持していた。これらの結果から質量分率でわずか 10%の **PS(CinRf)₄ [15.7k]**を加えた PS とのブレンドポリマーフィルムにおいても、シナモイル基の光二量化反応を用いた表面光架橋を行うことで、安定的な撥水・撥油性表面を形成することが示された。

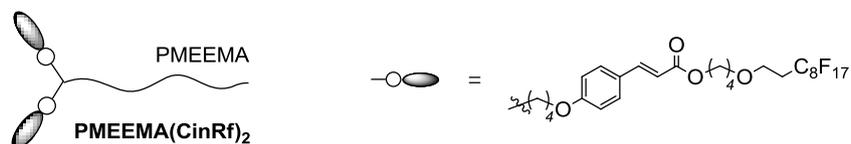
Table 3.3.8. Stability of blend polymer of **PS(CinRf)₄** and PS films surface ^a

type	PS(CinRf)₄ [wt%]	UV irradiation [h]	surface treatment ^b		
			C.A. of dodecane [deg.]	XPS fluorine atomic % ^{c d}	before / after [difference]
 PS $M_n = 15.7 \times 10^{-3}$	B50	-	41.8 / 35.9	23.0 / 17.2	[-5.8]
		1	39.3 / 39.0	24.4 / 21.4	[-3.0]
and  PS PS(CinRf)₄ $M_n = 15.7 \times 10^{-3}$	B30	-	39.5 / 31.7	23.2 / 15.5	[-7.7]
		1	38.6 / 39.1	21.2 / 20.6	[-0.6]
	B10	-	36.9 / 31.7	19.3 / 16.5	[-2.8]
		1	36.8 / 34.5	15.0 / 18.6	[3.6]

^a PS was synthesized by living anionic polymerization. [$M_n = 15.7 \times 10^{-3}$, $M_w/M_n = 1.10$] ^b Polymer films were soaked in dodecane at r.t. for 30 min. ^c take-off angle = 10° (1.7 nm depth) ^d Calculated atomic composition (C/F/O) of **B50**, **B30** and **B10** were (96.2/2.9/0.9), (97.8/1.7/0.5) and (99.2/0.6/0.2) respectively.

3.3.2 末端官能基化 PMEEMA フィルム

(1) PMEEMA(CinRf)₂ [10.0k] 及び [25.6k] フィルムの表面構造解析



RfCinBr を用いて Rf 化シンナモイル基の導入を行った **PS(CinRf)₄** では、表面光架橋反応を行うことで安定的な撥水・撥油性表面の形成に成功した。次に、ガラス転移温度が室温以下($T_g = -38$ °C)で、フィルム化した際、ポリマー鎖の分子運動性が非常に高い PMEEMA を主鎖とした、**PMEEMA(CinRf)₂** フィルムでの表面光架橋について議論する。

PMEEMA(CinRf)₂ [10.0k] ($M_n = 10.0 \times 10^3$) 及び **[27.2k]** ($M_n = 27.2 \times 10^3$) の各ポリマーフィルムについて dodecane を用いた接触角測定、及び XPS 測定の結果を Table 3.3.9. にまとめた。また、水を用いた接触角測定では経時変化を確かめるため 1 秒ごと、120 点測定を行った (Fig. 3.3.1., Fig. 3.3.3.)。

dodecane を用いた接触角測定の結果、PMEEMA フィルムでは接触角が 7.4° と低い値を示すのに対し、**PMEEMA(CinRf)₂** フィルムでは [10.0k]、[27.2k] 共に 40° 以上の値を示し、高い撥油性が発現した。さらに、XPS 測定の結果、ポリマーフィルム最表面では bulk 値(計算値)に比べ 3-5 倍のフッ素元素が確認された。これらの結果から **PMEEMA(CinRf)₂ [10.0k]**、[27.2k] 共に、Rf 基の表面濃縮及び、撥水・撥油性表面の形成が示された。また予想通り、含フッ素ポリマーフィルムの表面特性は、分子量(フッ素含有率)に依存し、分子量の小さい [10.0k] のフィルムの方が高い撥水・撥油性を示した。

UV 照射を行ったポリマーフィルムでは、フィルム表面の乱れや剥離、変色等は起きておらず、平滑なフィルム表面を維持しており、接触角測定における液

滴の形状も均一であった。加えて、XPS 測定において酸素元素の著しい増加がみられないことから UV 照射によるフィルム表面の酸化が起きていないことを確認した。

興味深いことに、UV 照射を行ったフィルムは UV 照射時間の増加に伴い、ポリマーフィルム最表面におけるフッ素元素が増加することが分かった。これは dodecane を用いた接触角測定の結果ともよく一致しており、光二量化反応によって生じるシナモイル基の構造変化(シクロブタン環の形成)が Rf 基の配向性を変化させたのではないかと推定している。UV 照射を行った PS フィルムでは同様の変化がみられないことから、ポリマーフィルムの分子運動性も大きく関与していると考えられる。

水を用いた接触角測定では、PMEEMA のホモポリマーフィルムと UV 未照射の **PMEEMA(CinRf)₂** フィルム、1 - 5 時間の UV 照射により表面架橋を行った **PMEEMA(CinRf)₂** フィルムの各ポリマーフィルムを比較し、安定的な撥水性フィルム表面の形成について調べた(Fig. 3.3.1., - Fig. 3.3.4.)。比較として用いた PMEEMA のホモポリマー($M_n = 11.9 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.07$) はリビングアニオン重合法によって合成した。

PMEEMA のホモポリマーフィルムでは、着滴 1 秒後 45.8°であった接触角の値が時間経過と共に減少し、着滴 120 秒後に 9.6°となった。この経時変化はフィルム表面の動的変化に起因していることが考えられる。PMEEMA のホモポリマーは、ポリマー主鎖に比べ低い表面自由エネルギーを示す開始剤残基の *sec*-Bu 基を有しているため、フィルム表面に *sec*-Bu 基が濃縮している。水を用いて接触角測定を行った場合、水との接触によりフィルム表面構造が変化、水と親和性の高いエチレングリコール鎖がフィルム表面へ濃縮し、撥水性の低下を伴いながら経時変化を示したと考察される。

PMEEMA(CinRf)₂ [10.0k] の場合、UV 未照射フィルムでは着滴 1 秒後 30.0°であった接触角の値が時間経過と共に減少し、着滴 120 秒後に 6.8°となりホモ

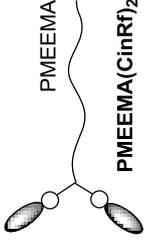
ポリマーフィルム同様、経時変化を示した。しかしながら **PMEEMA(CinRf)₂** [10.0k]は Rf 基を有するにも関わらず、ホモポリマーフィルムよりも低い撥水性を示した。この要因として、**PMEEMA(CinRf)₂** [10.0k]では RfCin 基の末端導入率が 91.3%であるため、末端にヒドロキシ基がわずかに残存している点が挙げられる。末端に存在するヒドロキシ基が Rf 基と共に表面に濃縮しているため、フィルム表面の親水性が増加し、撥水性が低下したと推定している。

UV 照射により表面光架橋を行ったフィルムでは UV 照射時間の増加に伴い、着滴 1 秒後の接触角の値が増加することを確認した。これは前述したように、光二量化反応によって生じるシナモイル基の構造変化(シクロブタン環の形成)が Rf 基の配向性を増加させたためだと考えられる。経時変化についてみると、1 時間 UV 照射したフィルムは、UV 未照射フィルムと同様の変化を示した。一方で、UV 照射時間が増加するにつれて撥水性の低下速度が遅くなり、緩やかな経時変化を示すことが分かった。さらに、5 時間 UV 照射を行ったフィルムは、着滴 120 秒後においても接触角の値が 28.2°を示しており、比較的安定な撥水性表面を形成していた。これらの結果から、シナモイル基の光二量化反応を用いたフィルム表面架橋によって、ポリマーフィルム表面の分子運動性が大きく低下し、フィルム表面の動的変化が抑制されていることが示唆された。しかしながら、経時変化は緩やかになっているものの、表面架橋後においてもなお撥水性の低下は生じているため、**PMEEMA(CinRf)₂** [10.0k]ではフィルム表面の構造変化を完全に抑制するには至らなかった。

PMEEMA(CinRf)₂ [27.2k]の場合、UV 未照射フィルムでは着滴 1 秒後 60.8°であった接触角の値が時間経過と共に減少し、着滴 120 秒後に 31.6°となったが、ホモポリマーフィルムよりも高い撥水性を示した。表面光架橋を行ったフィルムでは **PMEEMA(CinRf)₂** [10.0k]同様、UV 照射時間の増加に伴い、着滴 1 秒後の接触角の値が増加することを確認した。経時変化についてみると、1 時間 UV 照射を行ったフィルムでは経時変化を示すものの、撥水性は非常に緩やかな

低下となった。加えて着滴 120 秒後においても接触角の値は 67.7° を示し、高い撥水性表面が形成されていた。さらに 3 時間以上 UV 照射したフィルムは、着滴 120 秒後においても着滴 1 秒後と同じ 100° 程度の接触角の値を示し、時間が経過してもほぼ一定の値をとることが分かった(わずかに接触角の値は減少しているがこれは液滴の蒸発に由来する低下である)。これにより、シナモイル基の光二量化反応を用いたフィルム表面架橋によって、ポリマーフィルム表面の分子運動性が大きく低下し、フィルム表面の動的変化が完全に抑制されていることが示唆された。この結果、**PMEEMA(CinRf)₂** [27.2k]フィルムにおいて**PS(CinRf)₄**フィルム同様、安定的な撥水・撥油性表面の構築に成功した。

Table 3.3.9. Surface characterization of **PMEEMA(CinRf)₂** films

type	$M_n \times 10^{-3}$ ^a	end-functionality [%]	UV irradiation [h]	photo-cross-linked [%] ^b	contact angle of dodecane [deg.] ^c	XPS atomic % ^{d,e}		
						C	F	O
	-	-	-	-	56.6	59.5	24.4	16.1
	10.0	91.3	1	44.0	71.0	54.8	29.4	15.8
			3	64.0	76.9	52.6	31.3	16.1
			5	72.7	76.6	52.5	32.1	15.4
			-	-	40.9	67.0	21.0	12.1
	27.2	96.2	1	71.0	44.7	62.3	26.3	11.5
			3	83.8	49.3	62.7	27.2	10.1
			5	N/D	51.3	56.0	34.3	9.7

^a Determined by ¹H-NMR ^b Determined by area ratio of SEC curves ^c PMEEMA film = 7.4 [deg.] ^d take-off angle = 10° (1.7 nm depth)

^e Calculated atomic composition (C/F/O) of **PMEEMA(CinRf)₂** [10.0k] and **PMEEMA(CinRf)₂** [27.2k] were (66.8/8.1/25.1) and (68.8/1.8/29.4) respectively.

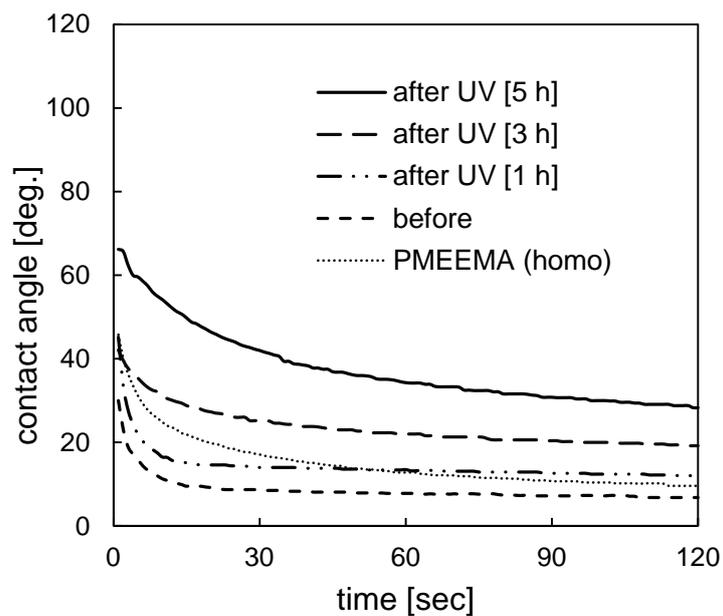


Fig. 3.3.1. Time dependence contact angle of water droplets on **PMEEMA(CinRf)₂** [10.0k] films.

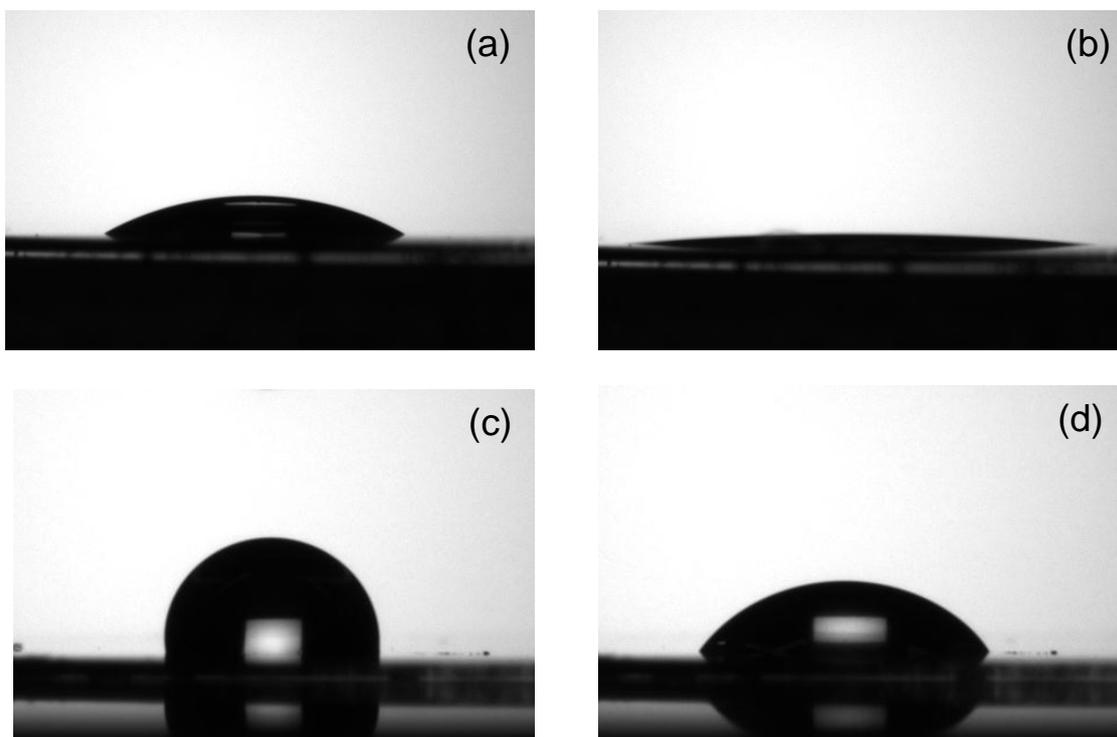


Fig. 3.3.2. Contact angle of water droplets on **PMEEMA(CinRf)₂** [10.0k] films (a) before UV irradiation [1 sec], (b) before UV irradiation [120 sec], (c) after UV irradiation for 5 h [1 sec], (d) after UV irradiation for 5 h [120 sec].

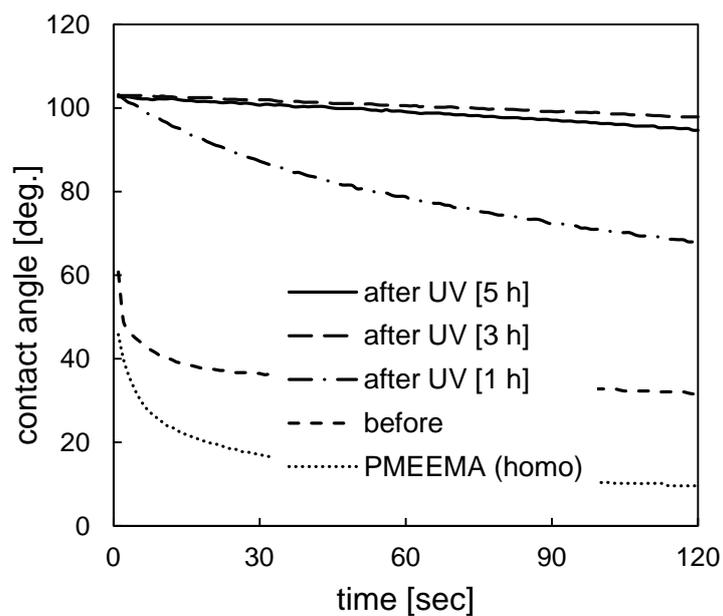


Fig. 3.3.3. Time dependence contact angle of water droplets on **PMEEMA(CinRf)₂** [27.2k] films.

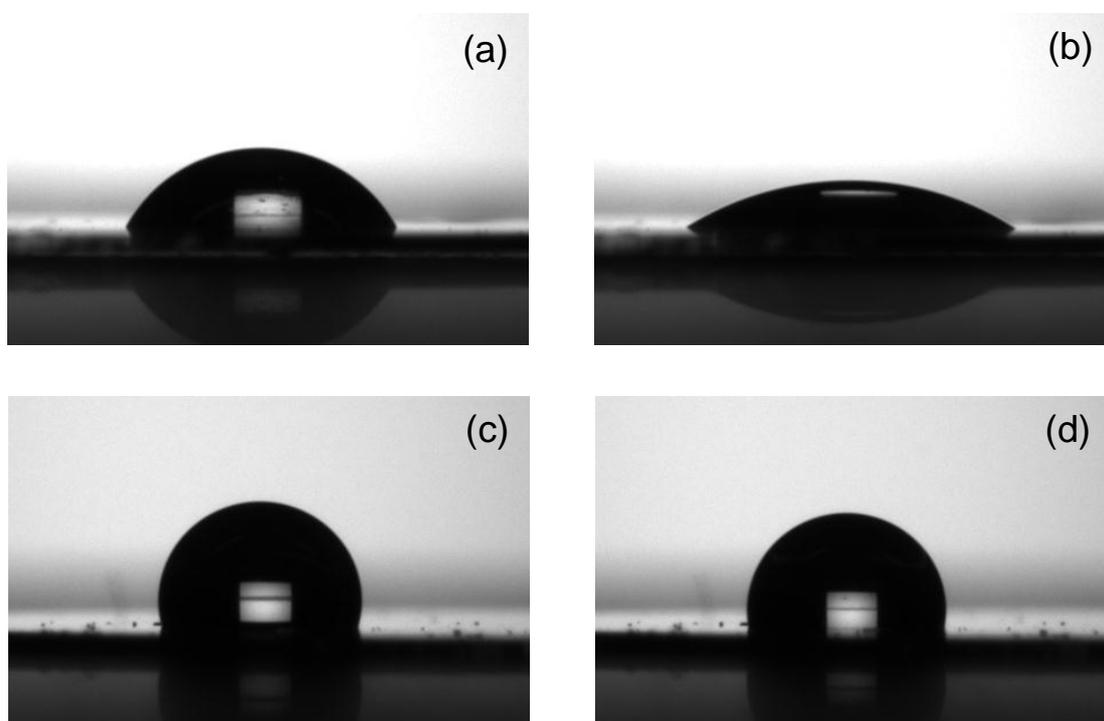
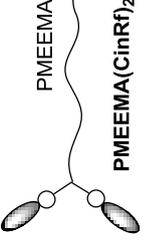


Fig. 3.3.4. Contact angle of water droplets on **PMEEMA(CinRf)₂** [27.2k] films (a) before UV irradiation [1 sec], (b) before UV irradiation [120 sec], (c) after UV irradiation for 3 h [1 sec], (d) after UV irradiation for 3 h [120 sec].

次に、安定的な撥水・撥油性表面の形成が確認された **PMEEMA(CinRf)₂** [27.2k] フィルムを、50 °Cの水へ浸漬処理し、フィルム表面の動的变化がより生じやすい条件下での表面光架橋の効果について調べた。XPS 測定は室温、高真空下で測定を行うため、ガラス転移温度が室温以下($T_g = -38$ °C)で、ポリマー鎖の分子運動性が非常に高い **PMEEMA** では、フィルム表面の動的变化が測定中に生じ、Rf 基が再濃縮することが予想される。このため、水へ浸漬処理した **PMEEMA(CinRf)₂** フィルムの表面構造解析は接触角測定のみ行った。dodecane を用いた接触角測定の結果を Table 3.3.10.にまとめた。また、水を用いた接触角測定では経時変化を確かめるため1秒ごと120点測定を行った(Fig. 3.3.5.)。3時間のUV照射により表面架橋を行ったポリマーフィルムとUV未照射のポリマーフィルムをそれぞれ50 °Cの水へ浸漬処理し、対応する浸漬処理を行っていないフィルムとの比較から、表面光架橋が撥油性フィルム表面の安定化に与える影響について調べた。

接触角測定の結果、**PMEEMA(CinRf)₂** [27.2k]では浸漬処理後、UV未照射フィルムと表面架橋を行ったフィルム共に、dodecane を用いた接触角の値はわずかに低下した。しかしながら、表面光架橋を行ったフィルムは浸漬処理後においても、UV未照射フィルムに比べ高い撥油性を有することが分かった。水を用いた接触角測定では、表面光架橋を行ったフィルムの測定値は浸漬前後で変化せず、経時変化を示すことなく高い撥水性を維持していた。この結果、シナモイル基の光二量化反応を用いて表面架橋を行った **PMEEMA(CinRf)₂** [27.2k] フィルムでは、表面構造変化が生じやすい水への浸漬処理後においても、高い撥水・撥油性表面を形成していることが分かった。

Table 3.3.10. Stability of **PMEEMA(CinRf)₂** films surface

type	$M_n \times 10^{-3}$ ^a	end-functionality [%]	UV irradiation [h]	photo-cross-linked [%] ^b	surface treatment ^c	
					C.A. of dodecane (deg.) ^{d,e} before	C.A. of dodecane (deg.) ^{d,e} after
	27.2	96.2	-	-	40.9	35.6
			3	83.8	49.3	39.3
			5	N/D	51.3	41.1

^a Determined by ¹H-NMR ^b Determined by area ratio of SEC curves ^c Polymer films were soaked in water at 50 °C for 30 min. ^d C.A. = contact angle ^e PMEEMA film = 7.4 [deg.]

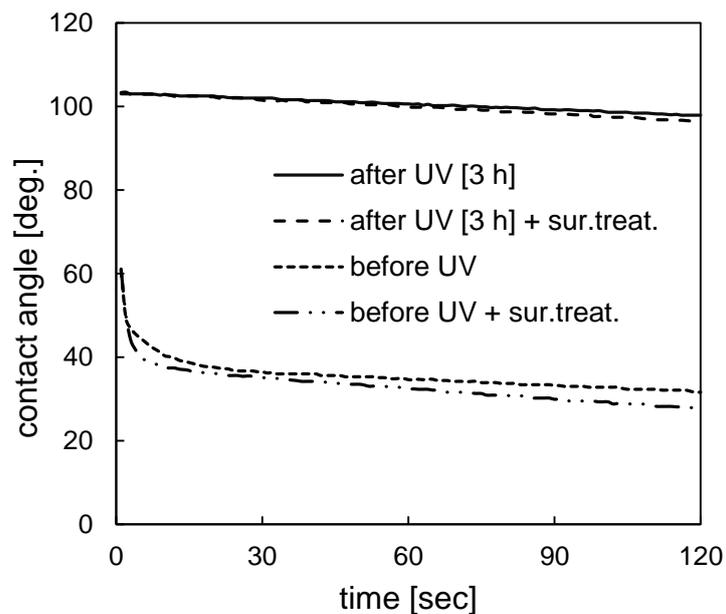


Fig. 3.3.5. Time dependence contact angle of water droplets on **PMEEMA(CinRf)₂** [27.2k] films after soaked in water.

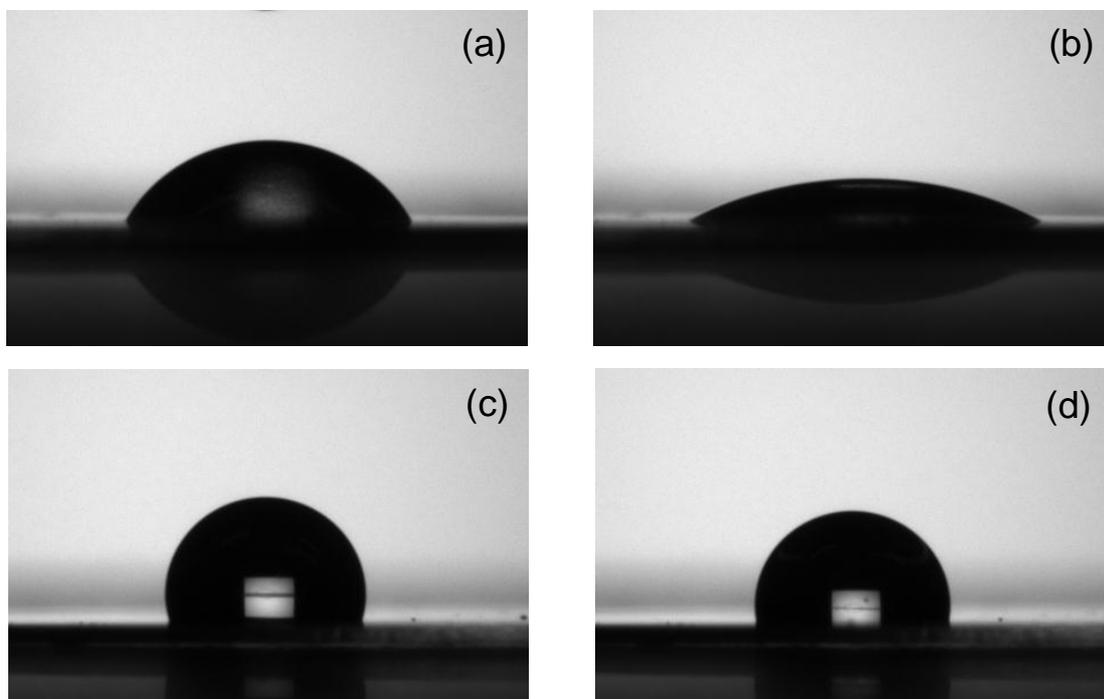
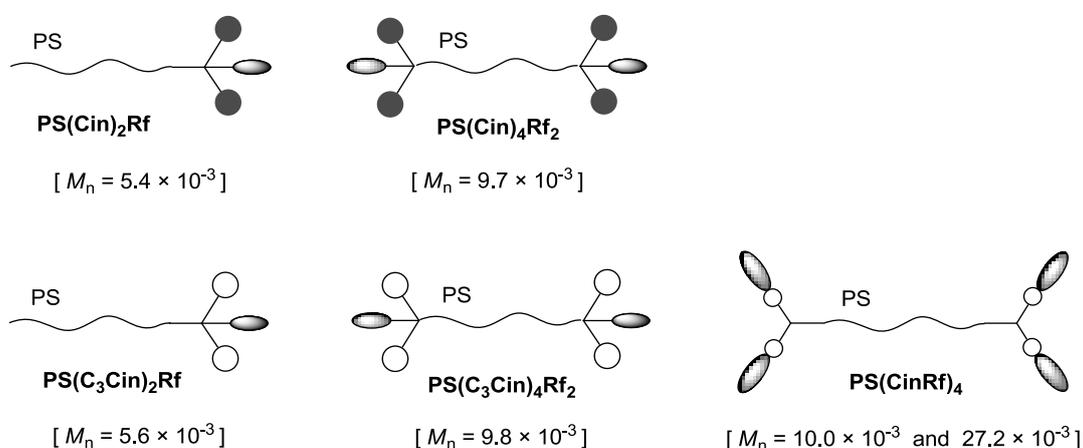


Fig. 3.3.6. Contact angle of water droplets on **PMEEMA(CinRf)₂** [27.2k] films after soaked in water (a) before UV irradiation [1 sec], (b) before UV irradiation [120 sec], (c) after UV irradiation for 3 h [1 sec], (d) after UV irradiation for 3 h [120 sec].

3.4. まとめ

本章では合成したポリマー(Fig. 3.4.)を製膜し、シナモイル基の表面光反応性、及び表面光架橋反応を用いた撥水・撥油性表面の安定化について検討を行った。

end-functionalized PS



end-functionalized PMEEMA

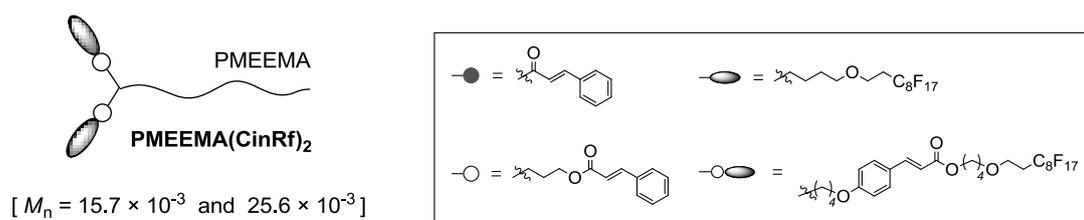


Fig. 3.4. End-functionalized polymer with Rf group and cinnamoyl group.

すべてのポリマーフィルムにおいて、フィルム表面でのシナモイル基の光二量化反応(表面光架橋)の進行を確認した。加えて主鎖を PS としたポリマーの場合、Rf 化シナモイル基の導入を行った **PS(CinRf)₄** で最も高い光反応性を示した。この結果からフィルム表面での光二量化反応性は、シナモイル基の運動性(自由度)のみならず、表面濃縮作用を有する Rf 基との分子内における距離

が大きく寄与していることを見出した。加えて、表面光架橋率は分子量の影響を受け、ガラス転移温度の低い PMEEMA 主鎖のポリマーが PS 主鎖のポリマーに比べ高い光反応性を示したことから、フィルム表面での光反応性はフィルム化したポリマーの分子運動性が非常に重要であることが示された。

表面構造解析の結果、すべてのポリマーフィルムでフィルム表面のフッ素元素が、bulk 値(計算値)に比べ高い値を示すと共に、PS フィルムや PMEEMA フィルムと比較し、接触角の値が増加したことから、Rf 基の表面濃縮と撥水・撥油性表面の形成を確認した。

表面光架橋を用いた撥水・撥油性表面の安定化では、**PS(Cin)₂Rf**、**PS(Cin)₄Rf₂** フィルムの場合、UV 照射後においても撥油性の低下が生じたため、表面光架橋による効果はみられなかった。ポリマーフィルム表面の分子鎖の運動性を抑制し、Rf 基をフィルム表面に固定する程の光架橋率には達しておらず、フィルム最表面の構造変化を防ぐことができなかつたためであると考えている。

PS(Cin)₂Rf、**PS(Cin)₄Rf₂** フィルムの場合、表面光架橋により耐油性は向上したが、Rf 基の表面固定化による安定的な撥油性表面の形成には至らなかつた。

PS(C₃Cin)₂Rf、**PS(C₃Cin)₄Rf₂** ではアルキル鎖を介してシンナモイル基の導入を行っている。このアルキル鎖によって、表面光架橋後においてもフィルム表面の分子運動性が保たれ、**PS(Cin)₂Rf**、**PS(Cin)₄Rf₂** フィルムでは表面構造変化を完全に防ぐことができなかつたと推定している。一方、表面光架橋を行った

PS(CinRf)₄ [15.7k] フィルムでは、dodecane への浸漬処理後においても、高い撥油性と Rf 基の表面濃縮を示しており、シンナモイル基を用いたフィルム表面架橋によってフィルム表面の分子運動性を低下させることで、安定的な撥水・撥油性表面の構築に成功した。さらに **PS(CinRf)₄** [25.6k] フィルムの場合、ポリマーフィルム表面の運動性が非常に高い条件下(50 °C)での浸漬処理後においても、表面光架橋によって撥油性を維持することが分かつた。加えて、PS とのブレンドポリマーでは質量分率でわずか 10%の **PS(CinRf)₄** [15.7k] を加えたフィルムに

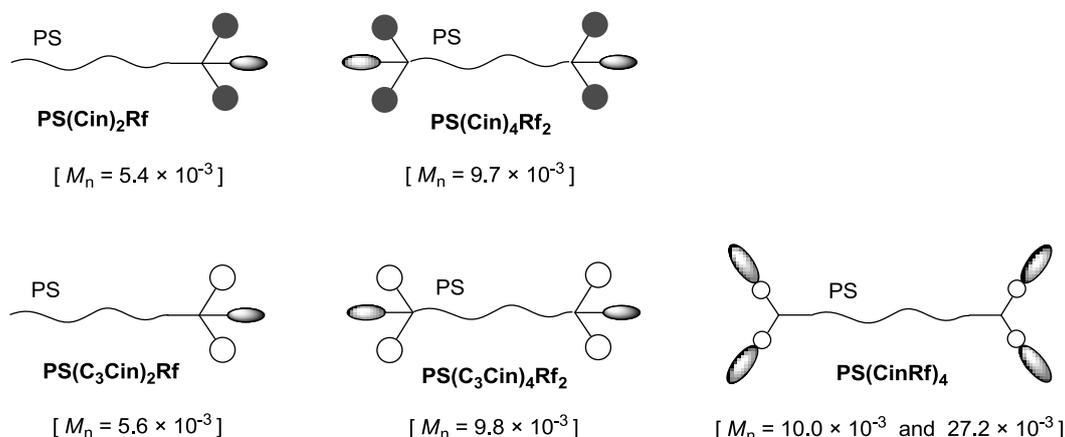
においても、表面光架橋を行うことで、安定的な撥水・撥油性表面が形成され、表面改質剤としての応用が期待される。

フィルム化した際、ポリマー分子鎖の運動性が非常に高い **PMEEMA** においても表面安定化について検討を行った。**PMEEMA(CinRf)₂ [10.0k]**フィルムでは、表面光架橋を行うことで撥水性の低下を伴う経時変化が、緩やかな減少となったことから、ポリマーフィルム表面の分子運動性が大きく低下し、フィルム表面の動的変化が抑制されていることが示唆された。しかしながら、経時変化は緩やかになっているものの、表面架橋後においてもなお撥水性の低下は生じているため、**PMEEMA(CinRf)₂ [10.0k]**ではフィルム表面の構造変化を完全に抑制するには至っていないことが考えられる。一方で、3時間以上 UV 照射した **PMEEMA(CinRf)₂ [27.2k]**フィルムは、水を用いた接触角測定で経時変化を全く示さず、表面光架橋を行うことでフィルム表面の動的変化が完全に抑制されていることが示唆された。さらに、水への浸漬処理後においても、高い撥水・撥油性を維持していたことから、**PMEEMA(CinRf)₂ [27.2k]**フィルムでは安定的な撥水・撥油性表面の構築に成功した。

第4章 結言

リビングアニオン重合法と定量的な末端官能基化反応を用い、ポリマー鎖末端に異なる2種類の官能基、Rf基とシンナモイル基を同時に有する一次構造が厳密に制御されたPSとPMEEMAの合成に成功した。

end-functionalized PS



end-functionalized PMEEMA

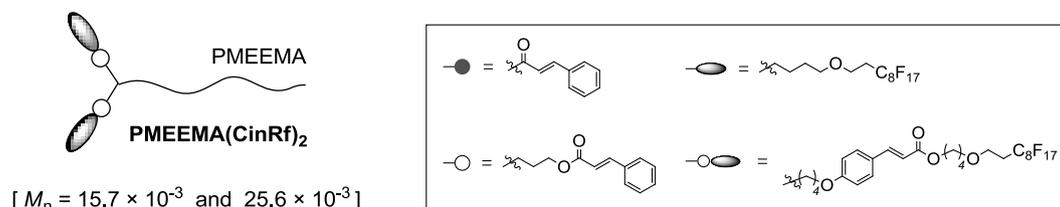


Fig. 3.1.1. End-functionalized polymers with both Rf group and cinnamoyl groups.

さらにポリマーフィルムにおいて、UV照射を行うことで、末端Rf基の表面濃縮作用によってフィルム表面に濃縮されたシンナモイル基が光二量化反応(光架橋)を起こすことを見出した。さらに、末端に導入したシンナモイル基の化学構造の違いによってポリマーフィルムの光反応性は異なり、シンナモイル基の運動性、表面濃縮作用を示すRf基とシンナモイル基の分子内での距離、ポリマーの分子量が表面光架橋に大きな影響を与えることが分かった。

表面光架橋反応について詳細に検討した結果、Rf基とシンナモイル基を同時に持つユニットを導入した **PS(CinRf)₄** が、含フッ素ポリマーフィルムの表面安定化に最も高い効果を示すことを見出した。このポリマーフィルムを用いて表面光架橋を行った場合、dodecane への浸漬処理後においても高い撥油性を維持していた。さらに、わずか数秒で撥水性が低下する末端 Rf 基化 **PMEEMA** フィルムにおいても、同じユニットを有する **PMEEMA(CinRf)₂** が長時間撥水性を保持できることが分かった。以上のように Rf 基とシンナモイル基を同時に持つユニットを鎖末端に導入したポリマーを用い、表面光架橋を行うことで安定的な撥水・撥油性表面を構築することに成功した。