

法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-07-27

フルオレンユニットを有する含フッ素ブロック共重合体の合成

中世, 隆三 / NAKASE, Ryuzo

(発行年 / Year)

2014-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2014-03-24

(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 25 年度 修士論文

フルオレンユニットを有する
含フッ素ブロック共重合体の合成

SYNTHESIS OF PERFLUOROALKYL-CONTAINING BLOCK COPOLYMERS
BEARING WITH FLUORENE UNIT

指導教員 杉山賢次 教授

法政大学 工学研究科

物質化学専攻 杉山研究室

12R2113 中世 隆三

目次

第1章 緒言	1
1-1. π 共役系高分子	1
1-2. ポリフルオレンの合成方法	3
1-3. ポリフルオレンの官能基導入	6
1-4. 本研究の目的	8
第2章 実験	10
2-1. 試薬	10
2-2. 測定	13
2-3. ポリマーフィルムの作製・表面処理	15
2-4. 9,9-dihexyl-2-(4-vinylphenyl)-9 <i>H</i> -fluorene (St-FI)の合成	16
2-4-1. 2-bromo-9,9-dihexylfluorene(2)の合成	17
2-4-2. (9,9-dihexyl-9 <i>H</i> -fluoren-2-yl)boronic acid(3)の合成	19
2-4-3. <i>p</i> -bromostyrene(5)の合成	21
2-4-4. 9,9-dihexyl-2-(4-vinylphenyl)-9 <i>H</i> -fluorene (St-FI)の合成	23
2-5. 9,9-di(4-(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -heptadecafluorodecoxy)butyl)-2-(4-vinylphenyl)-9 <i>H</i> - fluorene (St-FIRF)の合成	25
2-5-1. 1-bromo-4-(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -heptadecafluorodecoxy)butane (8)の合成	26
2-5-2. 2-bromo-9,9-di(4-(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -heptadecafluorodecoxy)butyl)fluorene(9)の 合成	28
2-5-3. 2-(4,4,5,5,-tetramethyl[1.3.2]dioxaborolan-2-yl)-9,9-di(4-(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> - heptadecafluorodecoxy)butyl)fluorene(10)の合成	30
2-5-4. 9,9-di(4-(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -heptadecafluorodecoxy)butyl)-2-(4-vinylphenyl) fluorene(St-FIRF)の合成	32
第3章 結果と考察	34
3-1. はじめに	34
3-2. P(St-FI)-<i>b</i>-PFMA の合成	36
3-3. PSt-<i>b</i>-P(St-FIRF) の合成	44
3-4. フィルム表面の構造解析	49
3-5. 外部環境応答性	58
3-6. 光物理特性	67

第4章 総括	73
参考文献	75

第1章 緒言

1-1. π 共役系高分子

π 共役系高分子は炭素原子間の単結合と二重結合が交互に繰り返した骨格を有した高分子である。中でも芳香環を主鎖構造とする芳香族 π 共役系高分子は、官能基の導入が容易なことから、様々な分子設計が行える利点を持っている。代表的な芳香族 π 共役系高分子の構造をFig.1-1に示す。

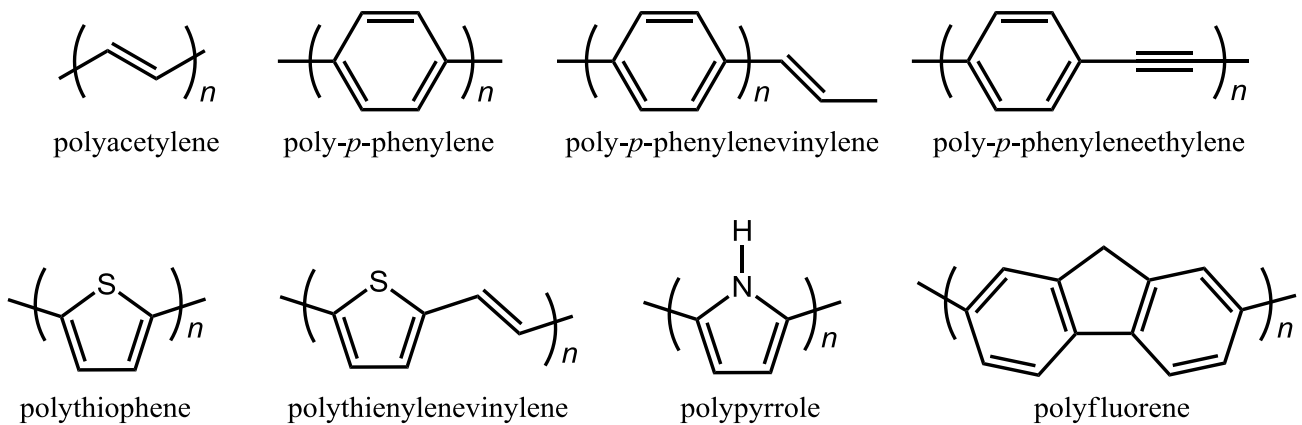


Fig.1-1. Chemical structures of several conjugated polymers.

ポリマーの分子設計は、光物理特性や電気的特性に大きな影響を与える。光物理特性は、可視・紫外吸収(UV-Vis)測定、フォトルミネッセンス(PL)測定、エレクトロルミネッセンス(EL)測定、電気的特性はサイクリックボルタンメトリー(CV)測定などから求められ、有機ELや有機FETなど有機電子デバイスの応用において、これらの知見を得ることが必要不可欠である。このため近年の研究では、分子設計の違いによる評価が盛んに行われている¹⁻²。

一般に、有機ELには低分子材料を使った素子と高分子材料を使った素子が存在する。しかし低分子材料を用いた有機ELは真空蒸着法を経て4,5層の塗り重ね工程を行うことによりデバイスを作製するためコストが高く、作製に高い技術が必要とする。一方、高分子材料を用いた有機EL作製は、ポリマーを溶解させることにより、印刷法やインクジェット法などを用いることが可能なため、容易かつ低コストに大面積のデバイス作製が行える。更に、低分子材料を用いた素子と異なり、印刷法やインクジェット法により作製されたデバイスは軽量かつ柔軟であることが大きな特徴である。

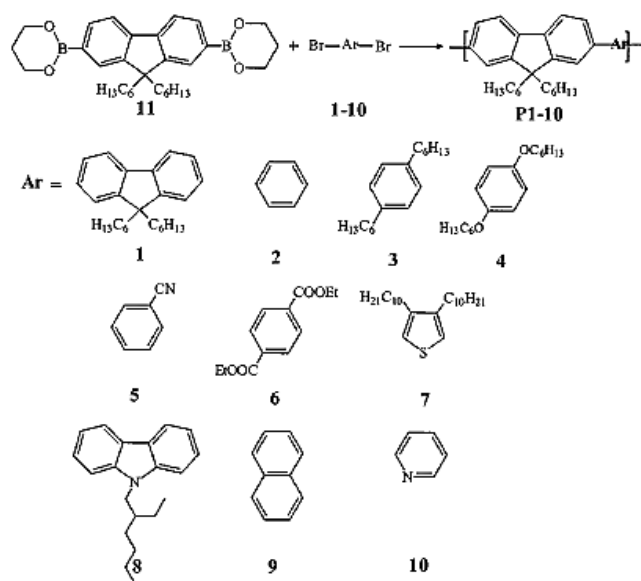
最も代表的な共役系高分子として挙げられるのがポリ(*p*-フェニレンビニレン) (**PPV**) である。過去に **PPV** 及び、その誘導体を用いたポリマー合成及び研究が行われ、緑からオレンジの発光が高効率で実現されている³⁻⁴。しかし **PPV** は青色発光を実現することが困難であり、更にビニレン部分が酸化を受けやすく化学的安定性において不安が残るのが大きな課題であった。そのため、これに代わる高分子として現在注目されているのが、フルオレン誘導体の高分子である。ポリフルオレンは化学的に安定であり、青色の非常に高い蛍光量子効率を溶液あるいは固体状態で示すことから、高分子材料を用いた有機ELにおいて青色~赤色に渡る発光を得るために非常に期待されている⁵⁻⁶。

1-2. ポリフルオレンの合成方法

ポリフルオレンの構造には2種類ある。主鎖構造がフルオレン誘導体から構成される主鎖型共役系ポリマーと、重合性基を有したモノマーにフルオレンユニットを導入することで合成を行う側鎖型共役系ポリマーがある。ポリフルオレンが主鎖構造となるか、側鎖に導入されているかにより合成方法は異なる。

主鎖型フルオレンポリマーは逐次重合により合成されるため、フルオレンのホモポリマーのみならず、様々な共役系骨格を容易に導入させることが可能である。W. Huangらは、鈴木カップリング反応を用いて、ボロン酸エステルを有したフルオレンとブロモ基を有した芳香環誘導体を用いて、様々な主鎖型のポリマー合成に成功している(Scheme 1-2-1, Table 1-2)。Table 1-2に示すように $M_n = 60400$ のポリマーも合成され、工業的にも用いられるカップリング反応によって容易に重合度の高いポリマーが得られている⁷。

Scheme 1-2-1. Synthetic Route for the Polymers



^a Reagents and conditions: (i) $[(PPh_3)_4Pd(0)]$ (1.0 mol %), toluene/2 M K_2CO_3 (3:2), reflux.

Table 1-2. Molecular Weights and Thermal Analysis Data of **P1-P10**

polymer	M_n	M_w	M_w/M_n
P1	24 300	34 500	1.4
P2	11 800	20 300	1.7
P3	9 400	14 500	1.5
P4	50 500	100 100	2.0
P5	22 800	34 600	1.5
P6	48 100	90 100	1.9
P7	18 600	29 400	1.6
P8	8 900	15 600	1.7
P9	7 300	11 600	1.6
P10	60 400	118 400	2.0

しかし、前述した主鎖型ポリフルオレンは逐次重合により合成されることから、ポリマーの分子量分布(M_w/M_n)が拡大してしまう。ポリマー物性は、ポリマーの分子量・分子量分布といった一次構造に依存することが既に知られている。このため分子量分布の拡大は、様々な分子量を有する化合物であることを示し、正確な物性評価を行う上で、一次構造の明確なポリマーを得ることがきわめて重要となる。Table1-2に示したポリマーの分子量分布も $M_w/M_n = 1.4\sim 2.0$ を示し、狭い分子量分布を持つポリマーとは言えない。

このことから近年では、側鎖に共役系を有したポリマー合成が行われてきた。側鎖に共役系ユニットを導入する大きな利点は、共役系部位と別に重合性基を導入することができる点である。このため、側鎖に共役系を有したポリマー合成は、分子量や分子量分布が厳密に制御可能なリビング重合を用いることにより、一次構造の明確なポリマーを得ることが可能となる。更に、重合性基としてスチリル基、メタクリロイル基などを有している場合、他のビニル系モノマーとの共重合が可能となる⁸⁻¹¹。

過去に本研究室ではフルオレン骨格を有したスチレン誘導体(**St-FI**)のリビングアニオン重合の挙動について検討している。得られたポリマーは、 $M_w/M_n = 1.08$ 以下の狭い分子量分布を示し、設計分子量と近い分子量を確認している。更に、合成されたポリマー(**P(St-FI)**、**P(St-FI₂)**、**P(St-FI₃)**)のPL測定において、 $M_n = 2400$ のポリフルオレン(**PF**)と比較して短波長側に発光ピークが観察されている。一般に主鎖型 π 共役系ポリマーは、共役高分子鎖同士が強く相互作用し、容易に凝集しやすいことから、ピーク波長が長波長側へのシフトして期待した波長が得られない場合がある。このことから側鎖型共役ポリマーとすることで高分子鎖同士の凝集が軽減していることが示唆されている。

Scheme 1-2-2. Anionic Polymerization of Vinyl-Oligo(fluorene)s

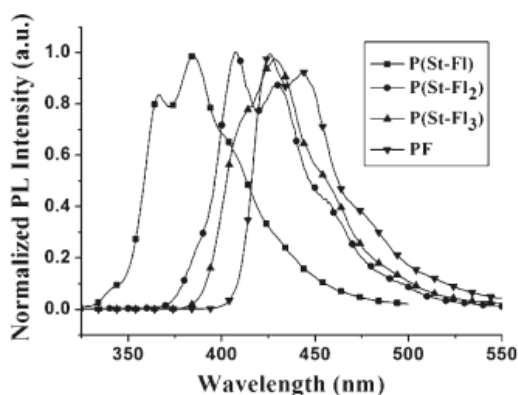
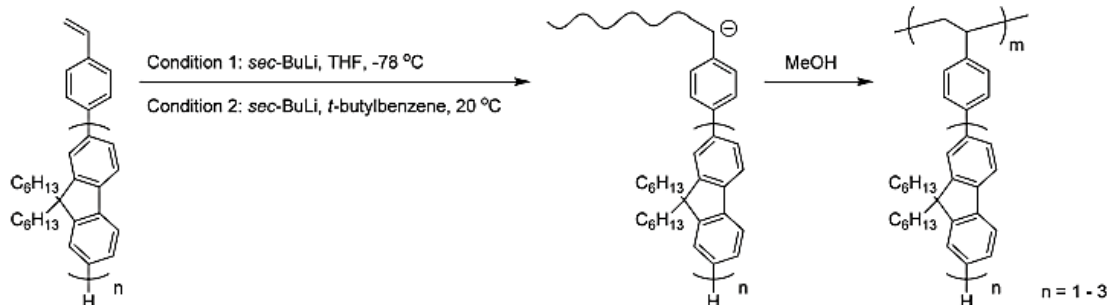


Fig.1-2. Photoluminescence (PL) spectra of poly(St-FI_n) films ($n = 1-3$) and PF film.

1-3. ポリフルオレンの官能基導入

これまで、各種ポリフルオレンの特徴と合成例について述べたが、次にフルオレン骨格に官能基を導入したポリマーについて述べる。過去に、フルオレン環 9 位に様々な官能基が導入されたポリフルオレンの合成例が報告されている¹³⁻¹⁴。K.Ober らは、フルオレン環の 9 位にパーフルオロアルキル基(Rf 基: C_nF_{2n+1})を導入したポリマーを合成している¹⁵。Rf 基(特に $n = 6-10$) は表面自由エネルギーが低いため、他成分と分離し、材料表面に濃縮する性質がある。これによって Rf 基を含むポリマー(含フッ素ポリマー)は耐熱性や耐薬品性、撥水・撥油性を示す。このため高含フッ素ポリマーになると、汎用の有機溶媒には不溶になりフッ素系溶媒にのみ可溶となる。このことから K.Ober らは、ポリフルオレンに Rf 基の特性が付加されることで、フッ素系溶媒にのみ可溶な含フッ素ポリフルオレンを合成し、フッ素系溶媒に溶解させることでフォトリソグラフィの技術を応用した有機 EL デバイスの作成に成功している。

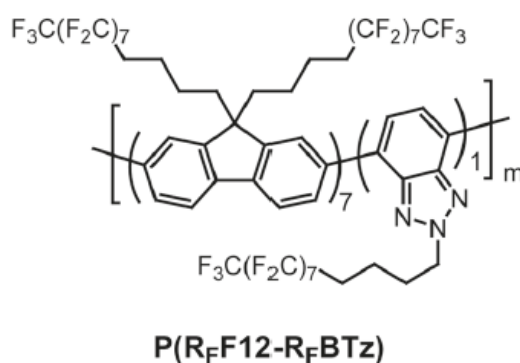
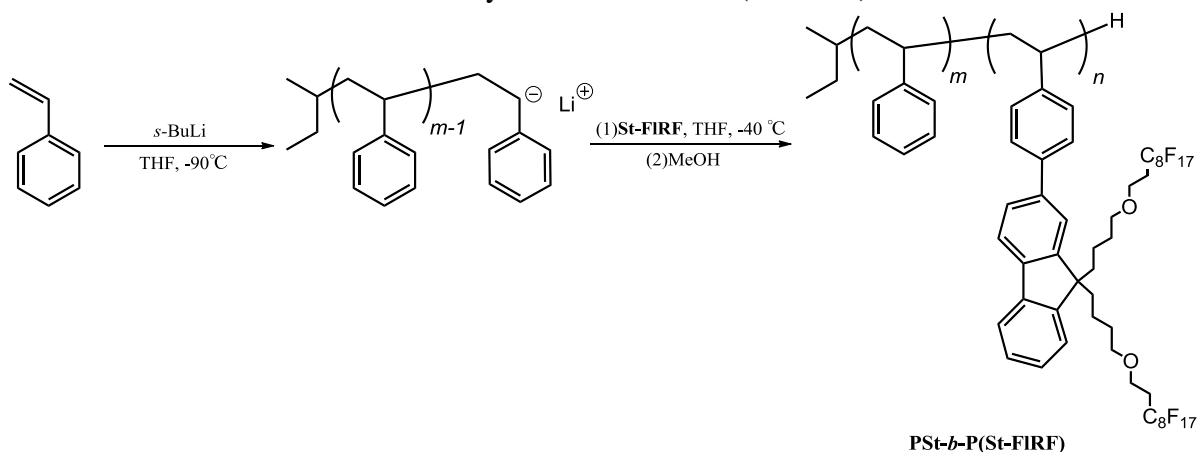


Fig.1-3. Chemical structures of **P(R_FF12-R_FBTz)** composed of semiperfluoroalkyl-fluorene and semiperfluoroalkyl-benzotriazole units.

本研究室では過去に、フルオレン 9 位に Rf 基を導入したスチレン誘導体を用いることで、含フッ素ポリフルオレンの性質を発揮しながらも、側鎖型ポリフルオレンの特徴である精密合成を試みる研究が行われた。その結果、スチレンと Rf 基を導入したフルオレンユニットを有するスチレン誘導体のブロック共重合体(**PSt-*b*-P(St-FIRF)**)の合成に成功している¹⁶。得られたポリマーフィルムは接触角測定により優れた撥水・撥油性を示し、Rf 基を導入した効果が考察されている。しかし、**PSt-*b*-P(St-FIRF)**のセグメント組成は、殆ど **PSt** セグメントが大半をしめ、**St-FIRF** セグメントはわずかな導入率となっている。

Scheme 1-3. Synthesis of **PSt-*b*-P(St-FIRF)**.



1-4. 本研究の目的

以上のことを背景とし本研究では、リビングアニオン重合法による **P(St-FI)-*b*-PFMA** の合成を行う (Fig.1-4)。

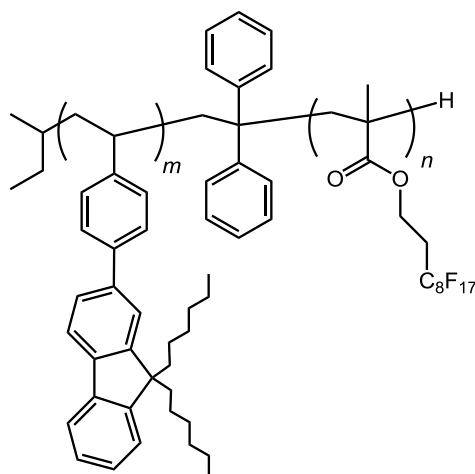


Fig.1-4. Chemical structures of **(St-FI)-*b*-PFMA**

具体的にはリビングアニオン重合による精密合成が確立している、フルオレンユニットを有するスチレン誘導体(**St-FI**)と Rf 基の導入に 2-パーフルオロオクチルメタクリレート(**FMA**)から合成されるブロック共重合体(**P(St-FI)-*b*-PFMA**)を設計した。この分子設計により、Rf 基の導入を行いながらも、フルオレンを有する骨格のセグメント比が高いポリマーの合成を目指す。またブロック共重合体は、各セグメントの特性を発現できるのが大きな特徴である。このため、蛍光発光特性を示す **St-FI** セグメント、Rf 基の特性を示す **FMA** セグメント、両方の特性が発現することを期待する。

更に本研究では、得られたブロック共重合体を用い、以下に示す解析を行う。

①**P(St-FI)-*b*-PFMA** の表面構造解析

含フッ素ポリマーは低い表面自由エネルギーを有するため、優先的にフィルム表面に濃縮することが知られている。このため、**PFMA** セグメントを導入することにより、撥水・撥油性が現れることが容易に予想される。本研究では、ポリマーフィルムの撥水・撥油性評価を、水・*n*-dodecane 滴下時における接触角を測定することによって行う。更に、フィルム最表面における元素組成を XPS 測定により観察し、**P(St-FI)**ホモポリマーや **PSt-*b*-P(St-FIRF)**と比較することで表面構造解析を行う。

②**P(St-FI)-*b*-PFMA** の光物理特性

UV-Vis、蛍光スペクトル測定を用いて、 π 共役系高分子としての基礎的な知見を得る。更に、**PFMA** とブロック共重合体にするることによる側鎖型ポリフルオレンの含 Rf 基セグメントの影響を検討する。また、以前合成された **PSt-*b*-P(St-FIRF)**も同様の測定を行い、Rf 基導入位置の違いによる光物理特性の影響を検討する。

第 2 章 実験

2-1. 試薬

特に記述のない試薬は市販品をそのまま使用した。

- tetrahydrofuran (THF)

市販品(関東化学、鹿 1 級)に Na を加え窒素雰囲気下で 3 h 加熱還流を行った。デカンテーションにより Na を取り除き、LiAlH₄ 存在下で 2 h 加熱還流後、蒸留し、シュレンクコック付丸底フラスコ管に窒素下で保存した。更に、真空バルブ付き丸玉フラスコに、上述の方法により精製した THF を naphthalene、Na とともに加えて凍結脱気を行った。ナトリウムナフタレンの緑色の呈色を確認したのち、高真空下で trap-to-trap 法により蒸留し、アニオン重合に用いた。

- *N,N*-dimethylformamide (DMF)

市販品(和光純薬、1 級)に CaH₂ を加え 24 h 攪拌したのち、減圧蒸留した(bp. 60 °C / 24 mmHg)。

- chloroform (CH₃Cl)

市販品(関東化学、鹿 1 級)に CaH₂ を加え 3-5 h 還流したのち、蒸留した。

- cyclohexane

市販品(関東化学、特級)に CaH₂ を加え 3-5 h 攪拌したのち、蒸留した。

- triisopropyl borate

市販品(和光純薬、97%+)に Na を加えて 3-5 h 攪拌したのち、減圧蒸留した(bp. 59 °C / 4.6 kPa)。

- heptane

市販品(関東化学、鹿 1 級) 500 mL に *conc.* H₂SO₄ 約 15 mL を加え一晩攪拌した。デカンテーションにより有機層を分取し、精製水で洗浄し、得られた溶媒を無水 MgSO₄ で乾燥した。MgSO₄ を濾別後、P₂O₅ を加えて一晩乾燥した。デカンテーションにより P₂O₅ を取り除き、1.6 M *n*-BuLi / hexane 溶液(3.2 mmol) と 1,1-diphenylethylene (DPE) を数滴加えて 40 °C で 3 h 攪拌し、溶液が黄色を呈することを確認した後、蒸留した。

更に窒素雰囲気下、真空バルブ付き丸玉フラスコに heptane を 1.6 M *n*-BuLi / hexane 溶液(3.2 mmol) と DPE とともに加え、凍結脱気した。この溶液を 40 °C で 24 h 攪拌し反応を完結させ DPE を完全に消費させた後、高真空下で trap-to-trap 法により蒸留し、*s*-BuLi の希釈に用いた。

- *sec*-butyllithium (*s*-BuLi)

市販品(1.07 M sol. hexane / cyclohexane, Aldrich) を高真空下、heptane を用いて希釈した。

高真空下、真空バルブ付き丸玉フラスコに、styrene 1.1 mL (1.0 g, 9.6 mmol), *t*-BuBz 4 mL を加えた。フラスコを氷浴で冷やし、希釈した *s*-BuLi 1 mL を加え呈色が安定するまで攪拌した(3 min)。ポリスチリルリチウム由来の燈黄色を呈したところで、水浴中で 30 min 攪拌し、続いて室温で 30 min 攪拌した後、少量の MeOH を用いて重合を停止した。THF 4 mL 加え系内を混和させた後、MeOH 200 mL に反応溶液を注ぎポリマーを得た。ろ別したポリマーを風乾した後、GPC によって分子量を決定し、開始剤濃度を求めた ($M/I = n$, $9.6 / I = M_n \text{ GPC} / 104$)

- 1,1-diphenylethylene (DPE)

窒素雰囲気下、DPE に対して約 3 mol% の *n*-BuLi を加え 45 min 攪拌し、ジフェニルヘキシルリチウム由来の赤色を呈したことを確認した。その後、高真空下で蒸留 (120 °C / 0.7 kPa) し、THF を用いて希釈して用いた。

- lithium chloride

市販品(関東化学、>99.95%(Im.S.)) を高真空下、90 °C に設定したオイルバスで加熱しながら 48 h 乾燥させたのち、約 0.25 M になるように THF を用いて希釈した。

- styrene

市販品(和光純薬、特級)を 5 wt% NaOH *aq.* で 3 回、精製水で 1 回洗浄し、無水 MgSO₄ で乾燥した。無水 MgSO₄ を濾別、CaH₂ 存在下から減圧蒸留(bp. 55 °C / 5.4 kPa)した。次いで、窒素雰囲気下 1.0 M Bu₂Mg / THF 溶液(3.0 mmol)を加えて凍結脱気を行い、高真空下で trap-to-trap 法により蒸留し、0. 85 M になるように THF を用いて希釈した。

- 2-(perfluorooctyl)ethyl methacrylate (FMA)

市販品(和光純薬、97.0+% (GC))を CaH₂ 存在下で 2 回減圧蒸留 (52-54 °C / 0.7 kPa) を行った。その後、高真空下で 0.50 M になるように THF を用いて希釈した。

2-2. 測定

・ Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

BRUKER AVANCE III400 (400 MHz, Bruker BioSpin)を使用した。測定は CDCl_3 中、25 °Cで行った。フッ素ポリマーを含む試料は、 CDCl_3 中に hexafluorobenzene を数滴加え、45 °Cで測定をした。化学シフトの基準は CHCl_3 (^1H : 7.24 ppm)とした。

・ Size-Exclusion Chromatograph (SEC)

TOSOH HLC-8120 GPCを用いた。溶離液はTHFとし、送液速度は1.0 mL/minとした。分析カラムにはTOSOH TSKgel GMHHR-Hを2本とTSKgelG2000HHRの直列配管または、TOSOH TSKgel G5000HXL・G4000HXL・G3000HXLの直列配管を用いて測定温度は40 °Cとした。標準 Polystyreneを用いてキャリブレーションカーブを作成し、合成したポリマーの相対分子量(M_n GPC)と分子量分布(M_w/M_n)を求めた。

・ 接触角測定

協和界面科学 DMS-400 を用いた。液滴は精製水及び *n*-dodecane を使用、滴下量を 1.8 μL とし、接触角の値は 1 サンプル毎に 3 点測定し、それらの平均値とした。接触角の経時変化は、液滴の滴下 1 秒後から測定を始め、3 秒毎に 2 分間測定を行った。解析は FAMAS ver.3.4.0 を使用して $\theta/2$ 法によって行った。

・ X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

測定には PERKIN ELMER 5600 を用い、モノクロ Al $K\alpha$ 線を X 線源とし、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。作製したフィルムを用い、フィルム表面上の異なる 2 点において測定を行って元素組成を出した。各測定点においては測定角度を 15、20、45、90° と変化させ、それぞれに対応する深さ方向の情報 2.6、3.4、7.1、10 nm を得た。

・ Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-vis)

日立 U-3010 を用いた。試料は THF、 CHCl_3 、または cyclohexane 溶液とし、濃度は約 7×10^{-7} M とした。光学セルには光路長 1 cm の石英セルを使用した。ダブルビームでバックグラウンドにはそれぞれの溶媒を用いた。

・蛍光スペクトル測定

日本分光 FP-8300 型分光蛍光光度計を用いた。溶液状態と固体粉末状態の測定を行った。溶液測定の試料は THF、CHCl₃、または cyclohexane 溶液とし、濃度は約 6×10^{-7} M とした。光学セルには光路長 1 cm の石英セルを使用した。固体粉末測定はポリマー約 1 mg を微量粉末セル(試料部 φ 5 mm)に敷き詰めることで測定した。

2-3. ポリマーフィルムの作製・表面処理

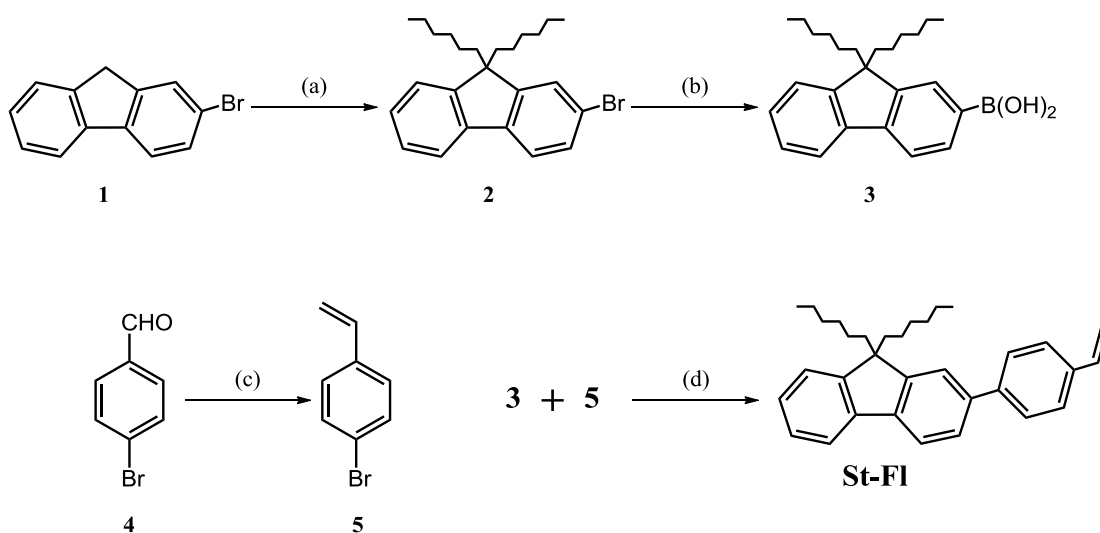
溶媒キャスト法により製膜した。ガラスシャーレ中にカバーガラス(丸型 15 mm ϕ)を敷き詰め、ポリマーの 3 wt% THF 溶液をカバーガラス上に滴下し、溶媒を室温で 2 h かけて乾燥除去し製膜した。また、製膜後のフィルムは、一晚風乾したものと、製膜を行い一晚風乾したのち真空下 100 °C で 1 h アニール処理したものを用意し、接触角測定、XPS 測定に用いた。

表面処理は、ポリマーフィルムを室温で 30 分間、*n*-dodecane に浸漬した。浸漬処理を行ったフィルムは、風乾後そのままの状態と上述の方法でアニール処理したフィルムに分け、接触角測定、XPS 測定に用いた。

2-4. 9,9-dihexyl-2-(4-vinylphenyl)-9H-fluorene (**St-FI**)の合成

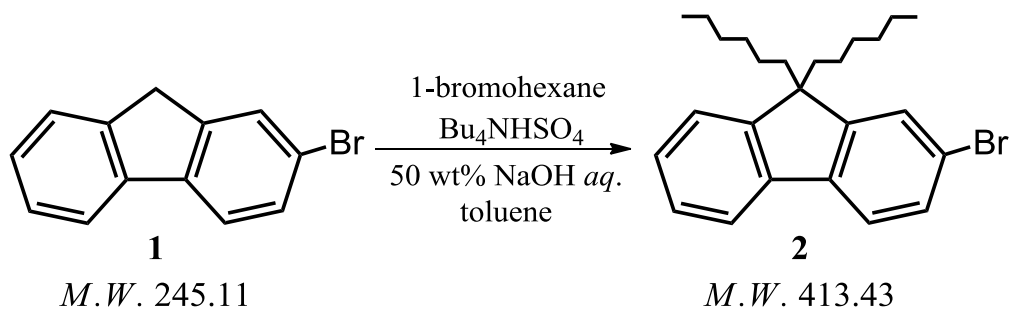
2-bromofluorene を出発原料とし、ヘキシル化、ボロン酸合成を行い、*p*-bromobenzaldehyde の Wittig 反応により得た *p*-bromostyrene との Suzuki coupling により、無色油状物質の **St-FI** モノマーを通算収率 50% で得た。合成経路を Scheme2-4 に示す。

Scheme 2-4. Synthesis of **St-FI**



- (a) : 1-bromohexane, 50 wt% NaOH *aq.*, toluene, Bu₄NHSO₄, 20 h,
(b) : *n*-BuLi / THF, (*i*-PrO)₃B, -78 °C, 24 h,
(c) : MePPh₃Br, *t*-BuOK, THF, 17 h,
(d) : 2 M Na₂CO₃ *aq.*, Pd(PPh₃)₄, THF, 90 °C, 48 h.

2-4-1. 2-bromo-9,9-dihexylfluorene(**2**)の合成



窒素雰囲気下、二口ナス型フラスコに、2-bromofluorene (**1**) 6.13 g (25.0 mmol)、1-bromohexane 10.3 g (62.5 mmol)、toluene 50 mL、50 wt% NaOH aq. 50mL、 Bu_4NHSO_4 850 mg (2.50 mmol)を入れ、60 °Cで20 h 攪拌した。放冷後、AcOEtで3回抽出したのち、有機層を飽和食塩水洗浄し、無水 MgSO_4 で乾燥した。次に、濾過、溶媒を減圧留去し粘稠のある液体が得られた(粗収量 10.1 g, 粗収率 98%)。続いて、シリカゲルクロマトグラフィー(TLC / sol. hexane, R_f value : 0.63)により精製し、無色油状物質 **2** を 9.64 g (23.3 mmol)、収率 93%で得た。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ 7.64-7.61 (m, 1H, Ar), 7.54-7.52 (m, 1H, Ar), 7.43-7.40 (m, 2H, Ar), 7.30-7.29 (m, 3H, Ar), 1.94-1.88 (m, 4H, C-(CH_2 -(CH_2)₃- CH_2 - CH_3)₂), 1.26-1.03 (m, 12H, C-(CH_2 -(CH_2)₃- CH_2 - CH_3)₂), 0.76-0.73 (t, $J = 3.4$ Hz, 6H, C-(CH_2 -(CH_2)₃- CH_2 - CH_3)₂), 0.62-0.55 (m, 4H, C-(CH_2 -(CH_2)₃- CH_2 - CH_3)₂).

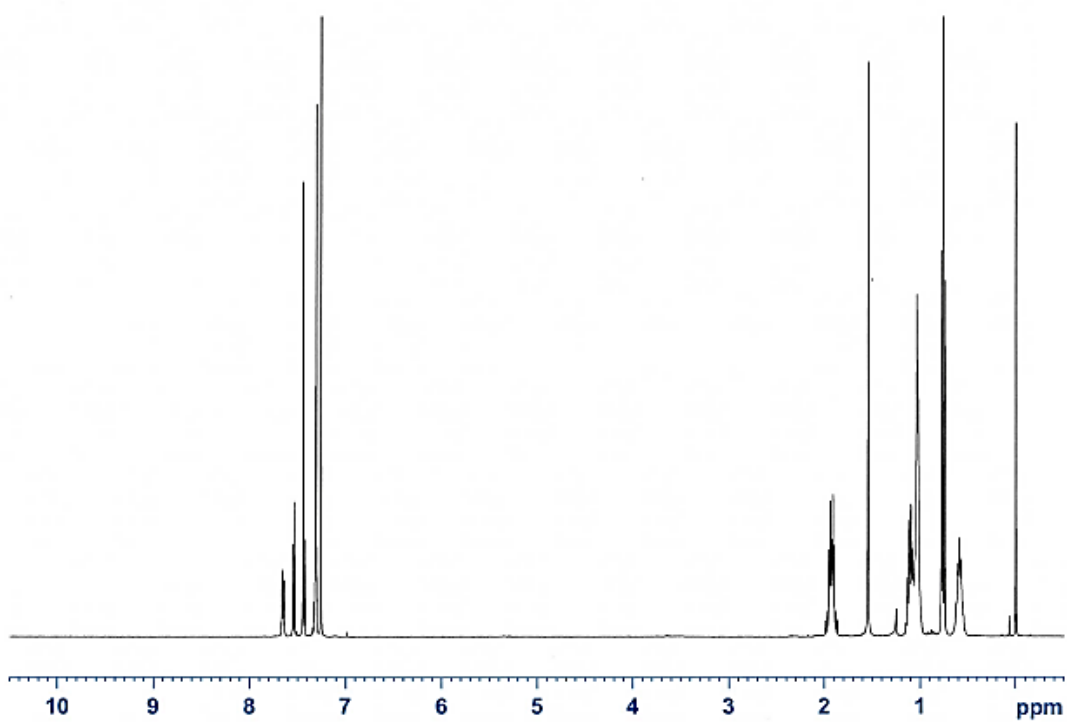
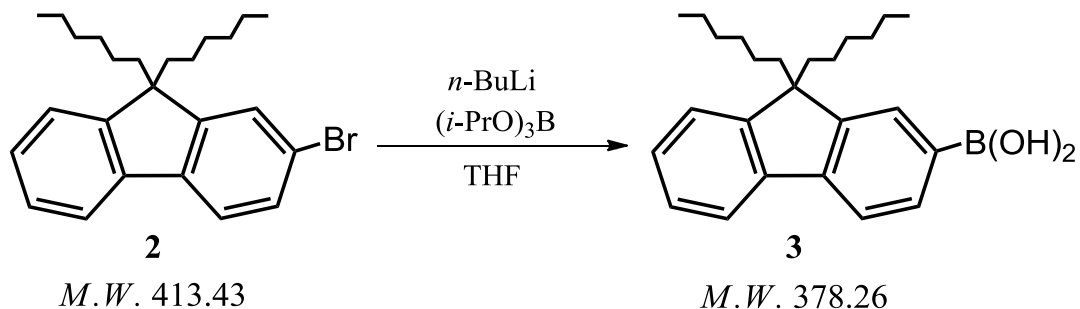


Fig. 2-4-1 ^1H NMR spectrum of **2**.

2-4-2. (9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl)boronic acid(**3**)の合成



窒素雰囲気下、二口ナス型フラスコに **2** 4.64 g (11.2 mmol)をはかりとり、THF 50 mL に溶解させた。-78 °C 中で 1.6 M *n*-BuLi / hexane 9.12 mL (14.6 mmol)をゆっくり滴下し、45 min 攪拌した。次に、(*i*-PrO)₃B 3.79 g (20.2 mmol)をゆっくり滴下し、徐々に室温に戻し 22 h 攪拌した。攪拌後、反応溶液を氷水中に注ぎ、2 M HCl *aq.*を加えて反応を停止させた。系が弱酸性であることを確認し、分液操作を Et₂O で 3 回した後、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水 MgSO₄を加え乾燥した。次に、濾過、溶媒を減圧留去したのち粘稠のある液体が得られた(粗収量 4.67 g, 粗収率 110%)。続いて、シリカゲルクロマトグラフィー(TLC / sol. hexane :CH₂Cl₂ = 1 : 1, R_f value 0)による精製を行い、ベンゼン溶液から凍結乾燥を行い白色固体物質 **3** を 3.53 g (9.33 mmol)、収率 83% で得た。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ 7.90-7.61 (m, 2H, Ar), 7.54-7.30 (m, 5H, Ar),
 2.20-1.98 (m, 6H, C-(CH₂-(CH₂)₃-CH₂-CH₃)₂, B(OH)₂),
 1.18-0.97 (m, 16H, C-(CH₂-(CH₂)₃-CH₂-CH₃)₂),
 0.82-0.56 (m, 6H, C-(CH₂-(CH₂)₃-CH₂-CH₃)₂).

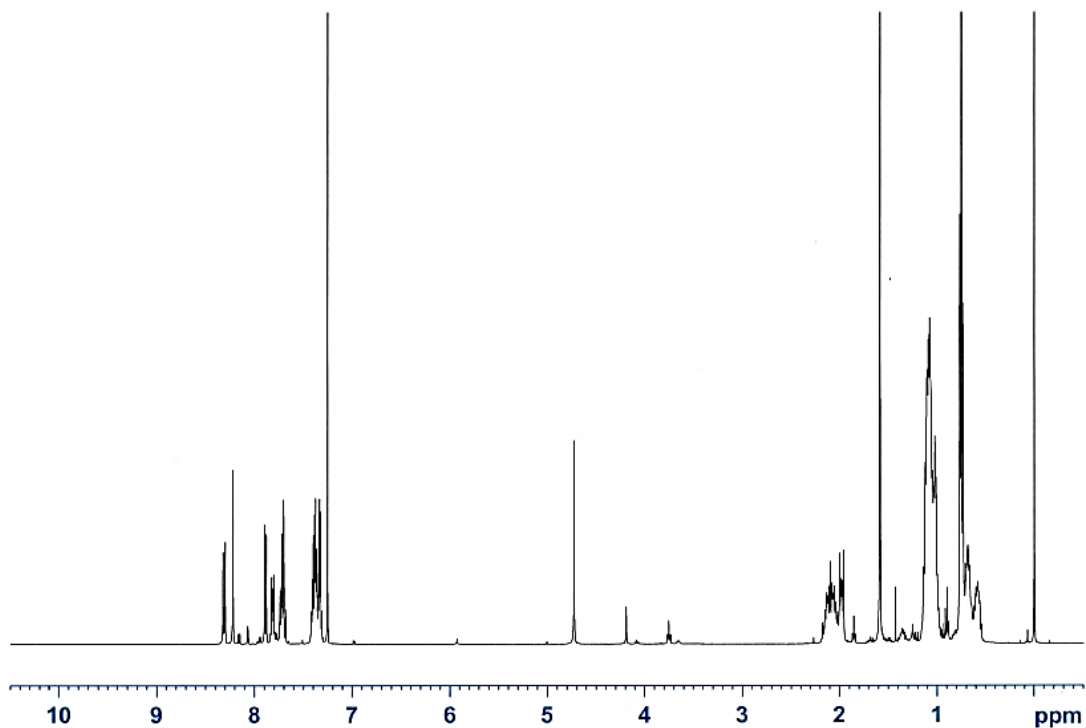
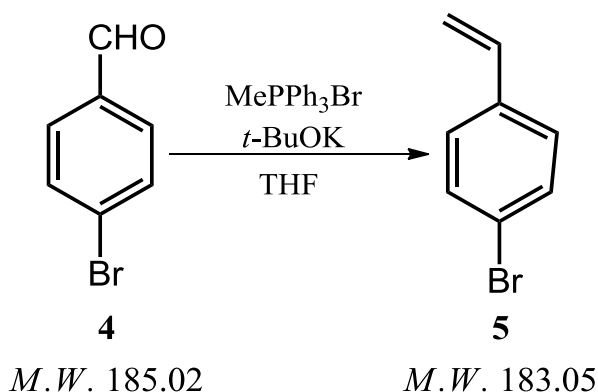


Fig. 2-4-2 ^1H NMR spectrum of **3**.

^1H NMR の積分比が一致しないため **3** 量体のボロン酸がわずかに混入していると考えられる。しかし、続く鈴木カップリング反応に影響しないためこのまま反応を行った。

2-4-3. *p*-bromostyrene(**5**)の合成



二口ナス型フラスコに potassium *tert*-butoxide (*t*-BuOK) 4.37 g (39.0 mmol)、MePPh₃Br 12.9 g (36.0 mmol)を量り取り、15 min 真空乾燥を行った。窒素下、氷浴中で THF 25 mL を加え溶解させ、15 分間攪拌し、黄色のイリドの調製を確認した。この溶液に、窒素雰囲気下、THF 30 mL に溶解させた *p*-bromobenzaldehyde (**4**) 5.58 g (30.0 mmol)を 0 °C で 10 min かけて滴下し、室温で一晩攪拌した。TLC で原料 **4** (TLC / sol. hexane, *R_f* value : 0.35)が完全に消費されていることを確認したのち、精製水を加え反応を停止した。Et₂O で 3 回抽出後、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水 MgSO₄ で乾燥した。次に濾過、溶媒を減圧留去後、濃縮した溶液を多量の hexane に注ぎ、沈殿した Ph₃P=O を取り除いた。この操作を 3 回繰り返した後、シリカゲルクロマトグラフィー(TLC / sol. hexane, *R_f* value : 0.70)により精製し、無色液状物質 **5** を 4.4 g (24.0 mmol)、収率 80% で得た。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.44(d, *J* = 8.42 Hz, 2H, Ar), 7.27(d, *J* = 8.42 Hz, 2H, Ar), 6.65(dd, *J* = 17.6 Hz, *J* = 11.0 Hz, 1H, CH₂=CH-Ar), 5.74(d, *J* = 17.6 Hz, 1H, CH₂=CH-Ar), 5.27(d, *J* = 11.0 Hz, 1H, CH₂=CH-Ar).

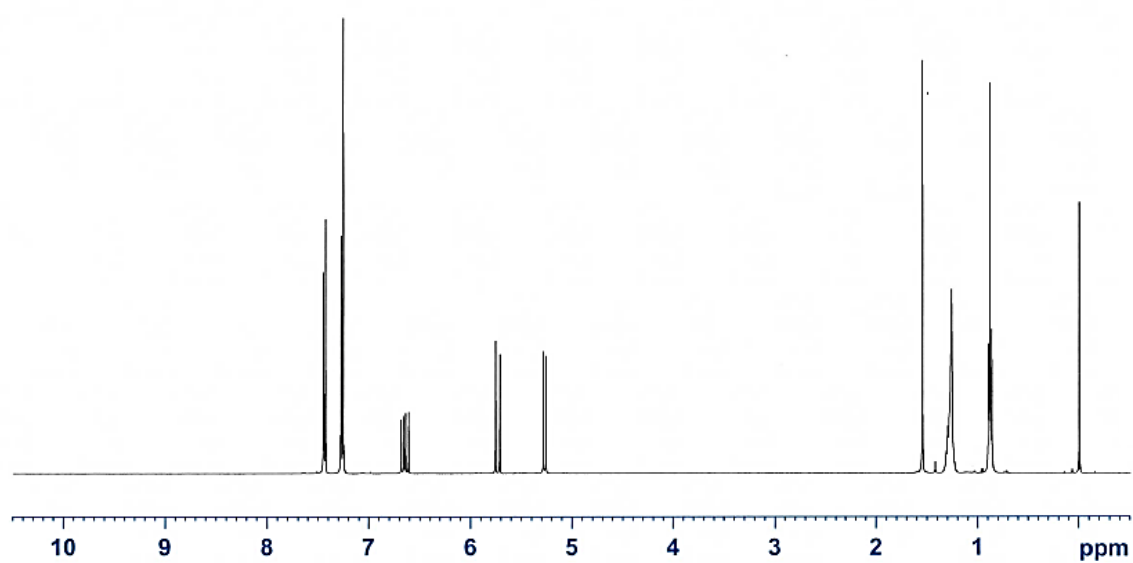
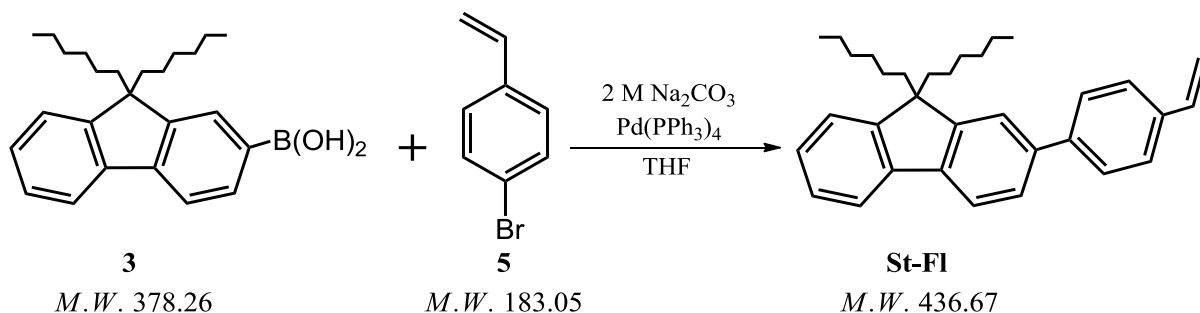


Fig. 2-4-3. ^1H NMR spectrum of **5**.

2-4-4. 9,9-dihexyl-2-(4-vinylphenyl)-9H-fluorene (**St-FI**)の合成



二口ナス型フラスコに **3** 3.36 g (8.86 mmol)、 **5** 2.40 g (13.1 mmol)、 Na_2CO_3 aq. 7 mL (2 M)、THF 35 mL を入れ、窒素バブリングを 30 min 行った。窒素雰囲気下で、触媒である $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 0.22 g (0.20 mmol) を入れ、90 °C で 48 h 攪拌した。放冷後、hexane を約 100 mL ほど反応溶液に加え、ガラスフィルターとシリカゲルを用いた濾過を繰り返し、Pd を除去した。Pd 除去後、飽和食塩水による分液操作を行い、水層を Et_2O で 3 回抽出後、無水 MgSO_4 を加え乾燥した。次に、濾過、溶媒を減圧留去し粘稠のある黄色液体が得られた(粗収量 3.66 g, 粗収率 95%)。続いて、シリカゲルクロマトグラフィー(TLC / sol. hexane, R_f value 0.33)により精製し、無色飴状物質 **St-FI** を 3.20 g (7.32 mmol)、収率 83% で得た。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.74-7.69 (m, 2H, Ar), 7.62 (m, 2H, Ar), 7.57-7.49 (m, 4H, Ar), 7.34-7.29 (m, 3H, Ar), 6.73 (dd, $J = 17.6$ Hz, $J = 11.0$ Hz, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH-Ar}$), 5.74(d, $J = 17.6$ Hz, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH-Ar}$), 5.27(d, $J = 11.0$ Hz, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH-Ar}$), 2.09-1.95 (m, 4H, $\text{C-(CH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3)_2$), 1.21-0.90 (m, 12H, $\text{C-(CH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3)_2$), 0.75-0.62 (m, 22H, $\text{C-(CH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3)_2$). 0.80-0.73 (t, $J = 3.4$ Hz, 6H, $\text{C-(CH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3)_2$), 0.72-0.55 (m, 4H, $\text{C-(CH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3)_2$).

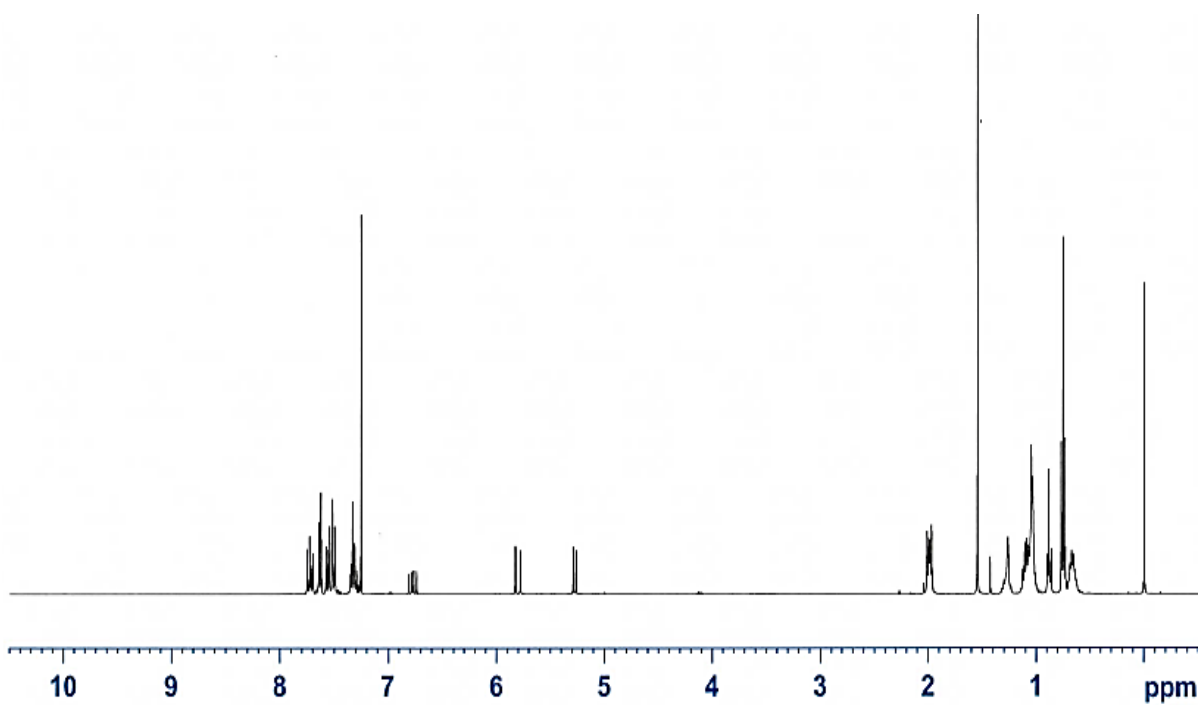
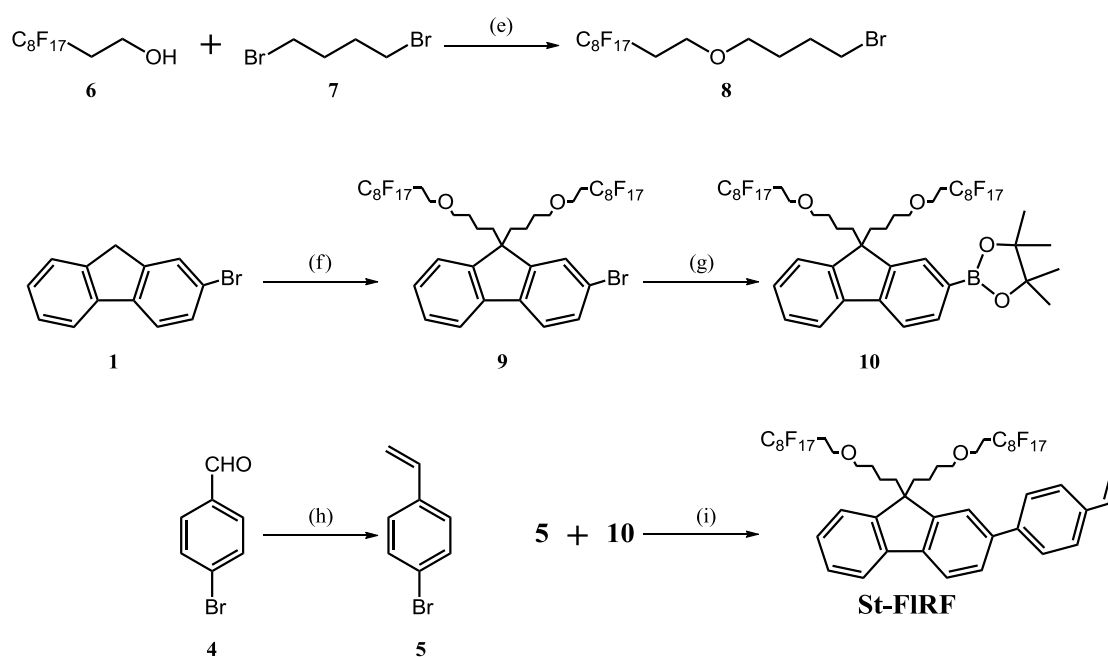


Fig. 2-4-4. ^1H NMR spectrum of **St-FI**.

2-5. 9,9-di(4-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-heptafluorodecoxy)butyl)-2-(4-vinylphenyl)-9*H*-fluorene (**St-FIRF**)の合成

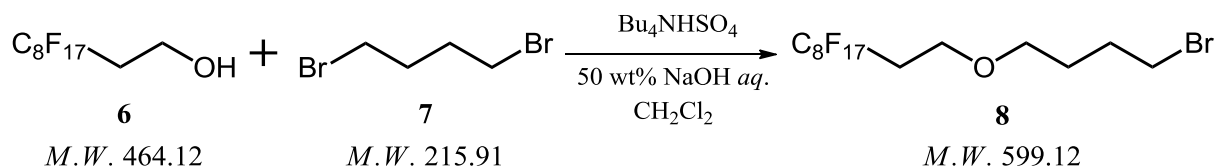
2-bromofluorene を出発原料とし、フルオレンの 9 位にパーフルオロオクチルを有した **St-FIRF** モノマーを通算収率 8% で得た。合成経路を Scheme 2-5 に示す。

Scheme 2-5. Synthesis of **St-FIRF**



- (e) : CH_2Cl_2 , 50 wt% NaOH *aq.*, Bu_4NHSO_4 , 40 °C, 20 h,
 (f) : 50 wt% NaOH *aq.*, toluene, Bu_4NHSO_4 , 50 °C, 31 h,
 (g) : bis(pinacolato)diboron, AcOK, $\text{PdCl}_2(\text{dppf}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, DMF, 60 °C, 61 h,
 (h) : MePPh_3Br , *t*-BuOK, THF, 17 h,
 (i) : 2 M Na_2CO_3 *aq.*, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, THF, 90 °C, 42 h.

2-5-1. 1-bromo-4-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-heptadecafluorodecoxy)butane (**8**)の合成



窒素雰囲気下、一口ナス型フラスコに、1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-heptadecafluoro-1-decanol (**6**) 2.32 g (5.00 mmol)、1,4-dibromobutane (**7**) 2.16 g (10.0 mmol)、CH₂Cl₂ 20 mL, 50 wt% NaOH aq. 20 mL、Bu₄NHSO₄ 0.340 mg (1.00 mmol)を入れ、40 °Cで35 h 攪拌した。放冷後、2 M HCl を加えて反応停止、中和を行った。飽和食塩水による洗浄後、CH₂Cl₂ で3回抽出し、無水 MgSO₄ で乾燥した。次に、濾過、溶媒を減圧留去し無色液体を得た(粗収量 2.10 g, 粗収率 70%)。続いて、シリカゲルクロマトグラフィー(TLC / sol. hexane, R_f value : 0.65, sol. CH₂Cl₂, R_f value : 0.95)による精製を行い、無色液体 **8** を 2.05 g (3.40 mmol)、収率 68% で得た。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 3.69 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, CF₂-CH₂-CH₂-O),
 3.46 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H, O-CH₂-(CH₂)₃-Br), 3.42 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, CH₂-CH₂-Br),
 2.46-2.28 (m, 2H, CF₂-CH₂-CH₂), 1.99-1.87 (m, 2H, O-(CH₂)₂-CH₂-CH₂-Br),
 1.77-1.65 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-(CH₂)₂-Br).

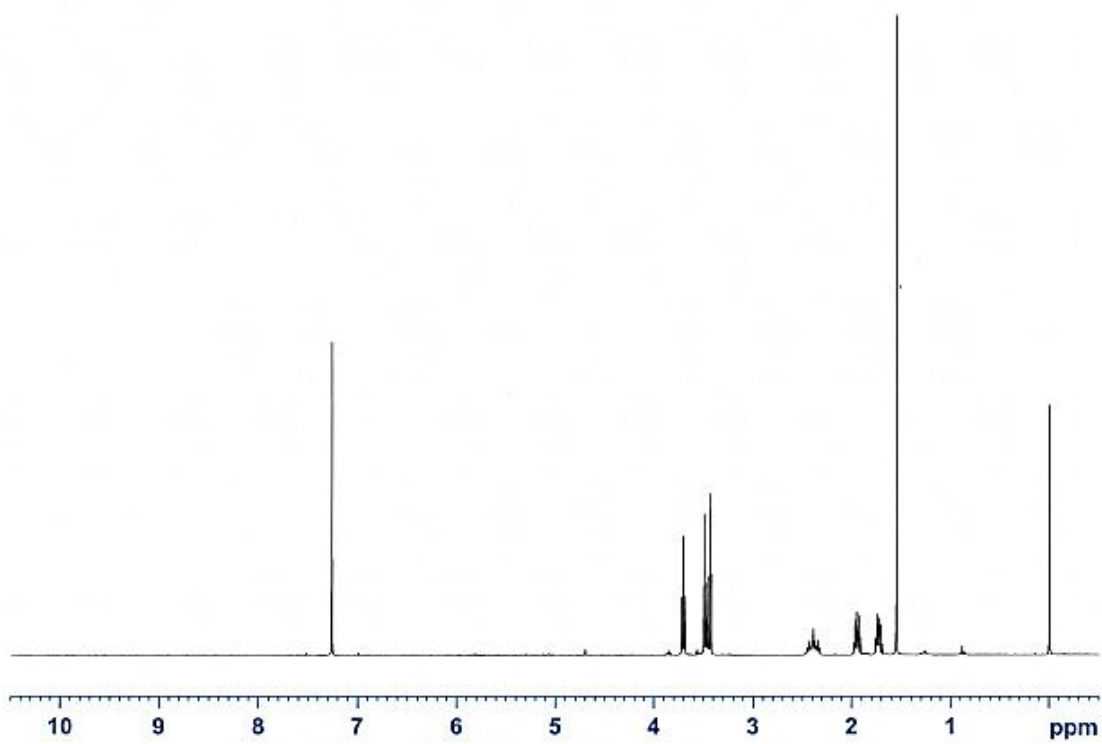
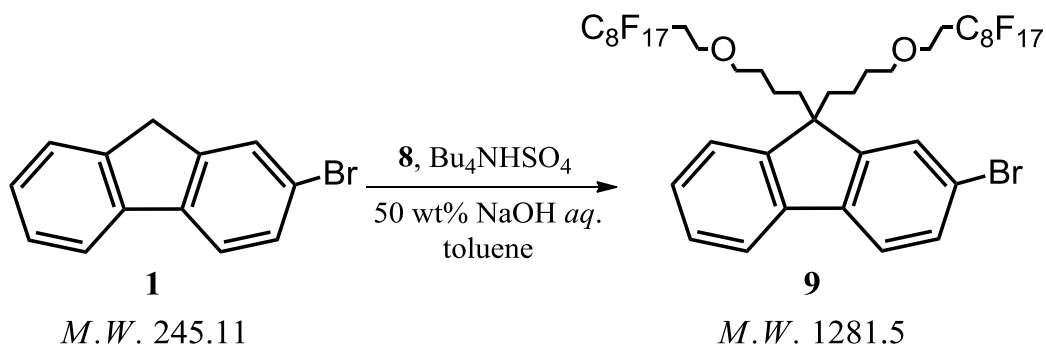


Fig. 2-5-1. ^1H NMR spectrum of **8**.

2-5-2. 2-bromo-9,9-di(4-(1H,1H2H,2H-heptafluorodecoxy)butyl)fluorene(**9**) の合成



窒素雰囲気下、二口ナス型フラスコに、**1** 0.674 g (2.75 mmol)、**8** 3.66 g (6.11 mmol)、toluene 10 mL、50 wt% NaOH aq. 9 mL、Bu₄NHSO₄ 935 mg (0.275 mmol) を入れ、窒素バブリングを 30 min 行ったのち 50 °C で 31 h 攪拌した。放冷後、AcOEt で 3 回抽出したのち、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水 MgSO₄ で乾燥した。次に、濾過、溶媒を減圧留去し粘稠のある褐色液体が得られた(粗収量 3.10 g, 粗収率 88%)。続いて、シリカゲルクロマトグラフィー(TLC / sol. hexane : CH₂Cl₂ = 3 : 2, R_f value : 0.33)による精製を行い、淡黄色油状物質 **9** を 3.00 g (2.34 mmol)、収率 85% で得た。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.69-7.61 (m, 1H, Ar), 7.57-7.50(m, 1H, Ar), 7.48-7.40(m, 2H, Ar), 7.38-7.27(m, 3H, Ar), 3.54(t, *J*= 6.9 Hz, 4H, CF₂-CH₂-CH₂-O), 3.19(t, *J*=6.7 Hz, 4H, O-CH₂-(CH₂)₃-C), 2.50-2.16(m, 4H, CF₂-CH₂-CH₂), 2.06-1.86(m, 4H, CH₂-CH₂-C), 1.32(quint., *J*= 7.0 Hz, 4H, O-CH₂-CH₂-(CH₂)₂-C), 0.65(quint., 4H, *J*= 7.7 Hz, O-(CH₂)₂-CH₂-CH₂-C).

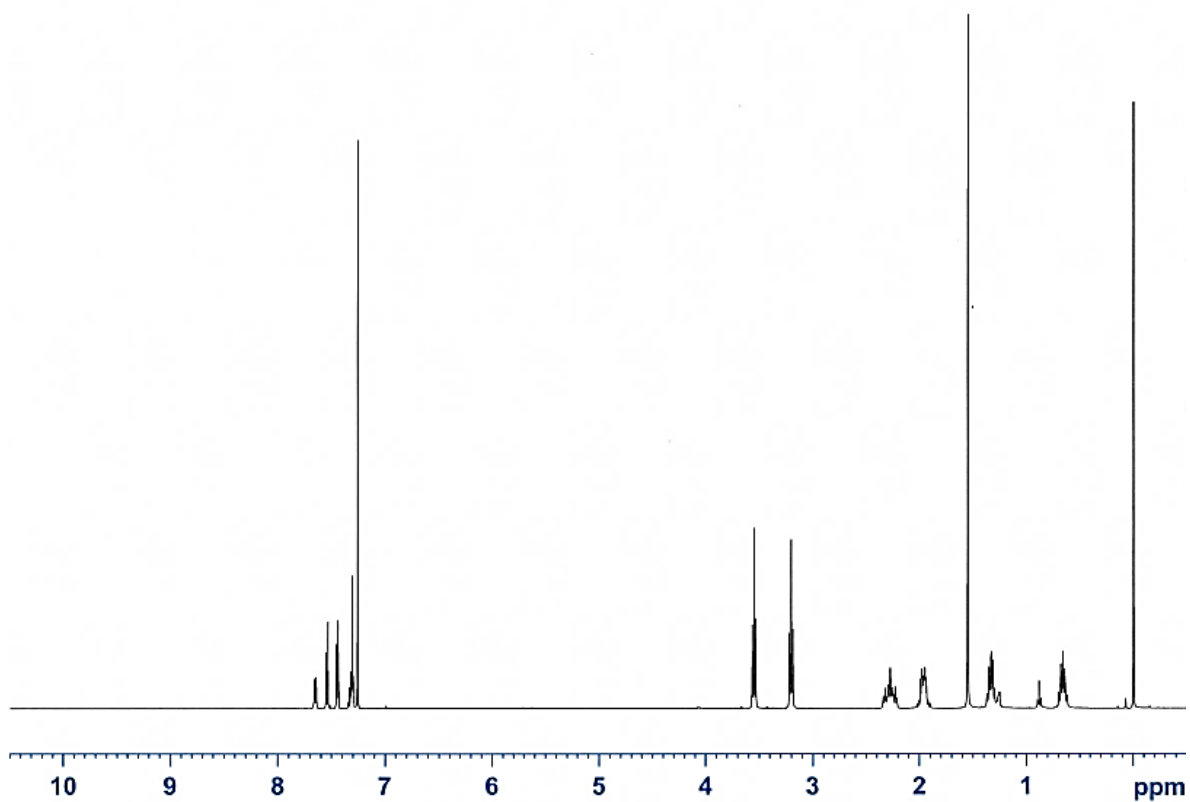
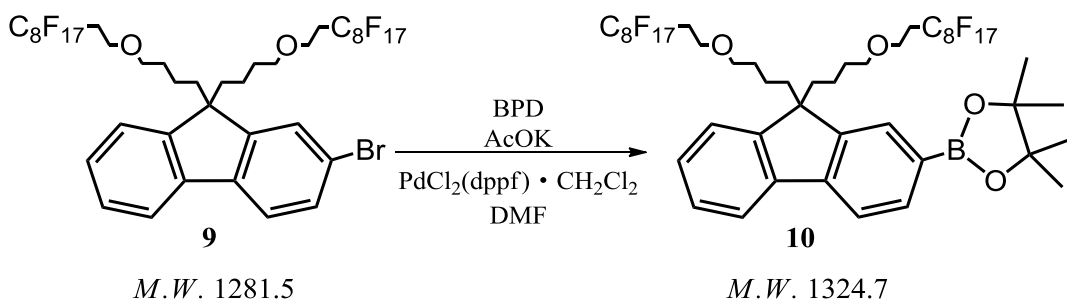


Fig. 2-5-2. ^1H NMR spectrum of **9**.

2-5-3. 2-(4,4,5,5,-tetramethyl[1.3.2]dioxaborolan-2-yl)-9,9-di(4-(1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecoxy)butyl)fluorene(**10**)の合成



窒素雰囲気下、**9** 3.04 g (2.37 mmol)を加えた二口ナス型フラスコに DMF 25 mLを加えて溶解させた。次に bis(pinacolato)diboron (**BPD**) 1.20 g (4.74 mmol)、potassium acetate (**AcOK**) 0.698 g (7.11 mmol)を加え攪拌した。窒素バブリングを 45 min 行い PdCl₂(dppf) · CH₂Cl₂ 58.1 mg (0.0711 mmol)を加え、60 °Cで 61 h 攪拌した。放冷後、水浴中でポンプアップを行い、DMF を減圧留去した。Et₂O : hexane = 1:1、100 mL を溶媒とし、ガラスフィルターとシリカゲルを用いた濾過を 3 回繰り返し、Pd を除去した。得られた溶液を精製水で洗浄後、無水 MgSO₄ を加え乾燥した。次に、濾過、溶媒を減圧留去し粘稠のある褐色液体が得られた(粗収量 2.98 g, 粗収率 95%)。続いて、シリカゲルクロマトグラフィー(TLC / sol. hexane : CH₂Cl₂ = 1 : 1, R_f value : 0.21)による精製を行い、ベンゼン溶液から凍結乾燥を行い、白色固体物質 **10** を 1.00 g (0.755 mmol)、収率 32% で得た。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.79(m, 7.6 Hz, 1H, Ar), 7.76-7.64(m, 3H, Ar), 7.37-7.26(m, 3H, Ar), 3.51(t, *J* = 7.0 Hz, 4H, CF₂-CH₂-CH₂-O), 3.16(t, *J* = 6.8 Hz, 4H, O-CH₂-(CH₂)₃-C), 2.35-2.16(m, 4H, CF₂-CH₂-CH₂), 2.09-1.91(m, 4H, CH₂-CH₂-C), 1.36(s, 12H, C-(CH₃)₂), 1.30(quint., *J* = 7.3 Hz, 4H, O-CH₂-CH₂-(CH₂)₂-C), 0.71-0.51(m, 4H, O-(CH₂)₂-CH₂-CH₂-C).

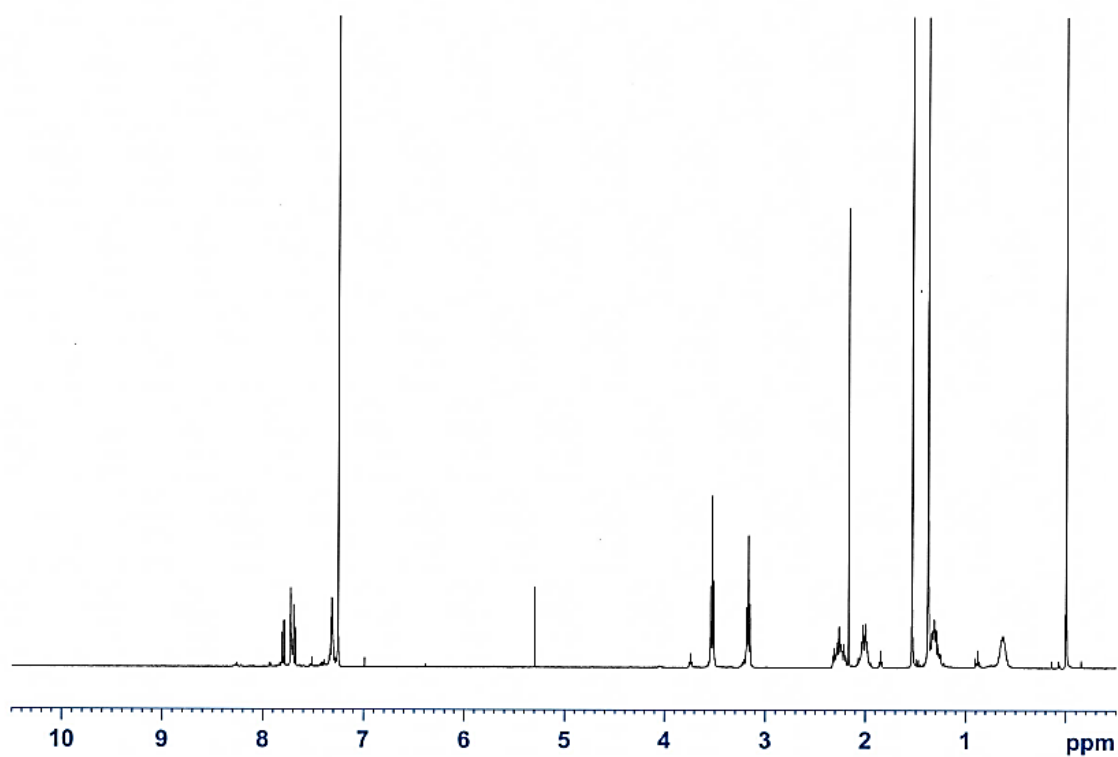
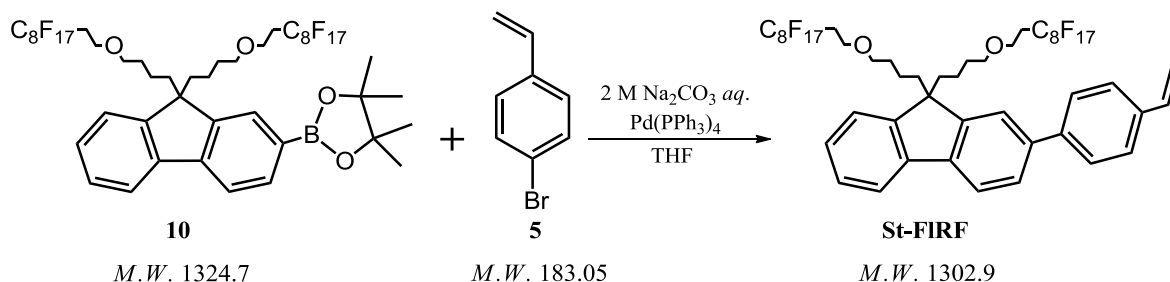


Fig. 2-5-3. ^1H NMR spectrum of **10**.

2-5-4. 9,9-di(4-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-heptafluorodecoxy)butyl)-2-(4-vinylphenyl) fluorene(**St-FIRF**)の合成



窒素雰囲気下、**10** 1.08 g (0.813 mmol)を加えた二口ナス型フラスコに THF 11 mL を加えて溶解させた。次に、**5** 0.149 g (0.813 mmol)、Na₂CO₃ aq. 0.64 mL (2 M) を加え、窒素バブリングを 30 min 行った。その後、触媒である Pd(PPh₃)₄ 17.4 mg (0.0150 mmol)を入れ、窒素還流下で 90 °C、48 h 攪拌した。放冷後 Et₂O : hexane = 1:1、100 mL を溶媒として、ガラスフィルターとシリカゲルを用いた濾過を 3 回繰り返し、Pd を除去した。得られた溶液を飽和食塩水で洗浄したのち、無水 MgSO₄ を加え乾燥した。濾過、溶媒を減圧留去し粘稠のある褐色液体が得られた(粗収量 1.14 g, 粗収率 108%)。続いて、シリカゲルクロマトグラフィー(TLC / sol. hexane : CH₂Cl₂ = 1 : 1, R_f value : 0.65)、次にシリカゲルクロマトグラフィー (TLC / sol. hexane : CH₂Cl₂ = 7 : 3, R_f value : 0.18)による精製を行い、淡黄色油状物質 **St-FI-RF** を 269 mg (0.206 mmol)、収率 25% で得た。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.80-7.73(m, 1H, Ar), 7.71-7.53(m, 5H, Ar), 7.40-7.25(m, 6H, Ar), 6.76 (dd, *J* = 10.9 Hz, 17.6 Hz, 1H, CH₂=CH-Ar), 5.79(d, *J* = 17.6 Hz, 1H, CH₂=CH-Ar), 5.27(d, *J* = 11.0 Hz, 1H, CH₂=CH-Ar), 3.52(t, *J* = 7.0 Hz, 4H, CF₂-CH₂-CH₂-O), 3.19(t, *J* = 6.7 Hz, 4H, O-CH₂-(CH₂)₃-C), 2.34-2.20(m, 4H, CF₂-CH₂-CH₂), 2.10-1.94(m, 4H, CH₂-CH₂-C), 1.30(quint, *J* = 7.3 Hz, 4H, O-CH₂-CH₂-(CH₂)₂-C), 0.81-0.61(m, 4H, O-(CH₂)₂-CH₂-CH₂-C).

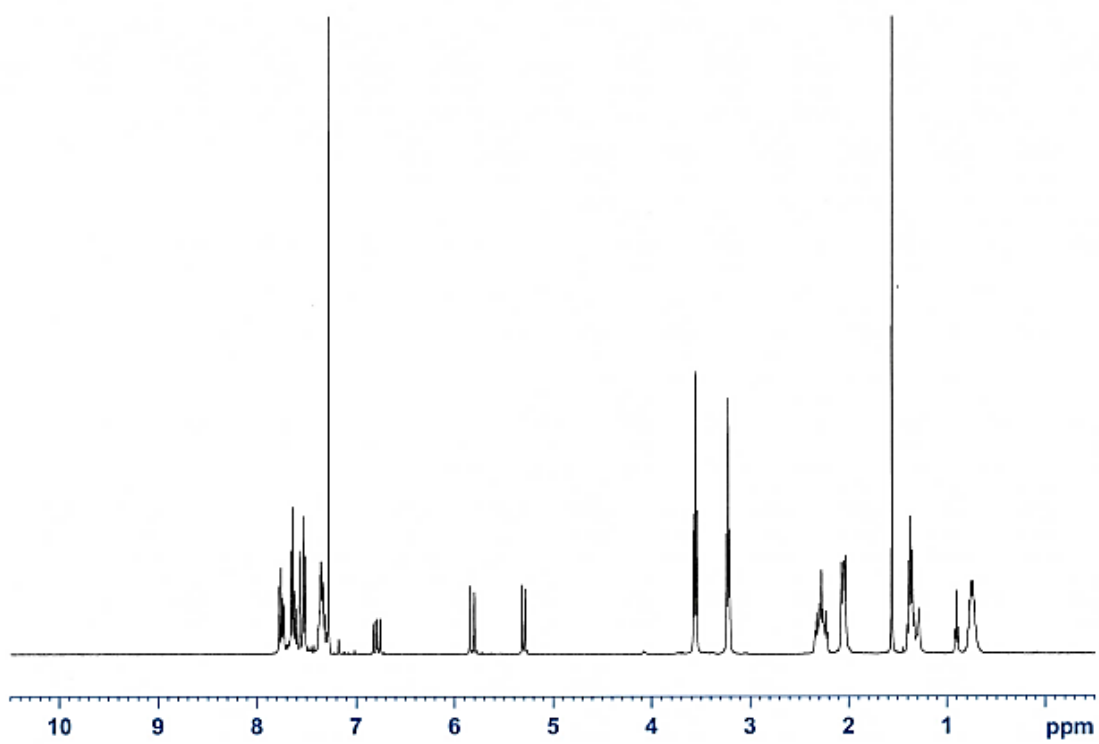


Fig. 2-5-4. ^1H NMR spectrum of **St-FIRF**.

第3章 結果と考察

3-1. はじめに

本節では、フルオレン骨格を有するスチレン誘導体 **St-FI** と Rf 基を有する **FMA** から構成されるブロック共重合体(**P(St-FI)-*b*-PFMA**)及びスチレンと Rf 基を導入したフルオレンユニットを有するスチレン誘導体から構成されるブロック共重合体(**PSt-*b*-P(St-FIRF)**)の精密合成と得られたポリマーのフィルム表面構造解析、光物理特性について議論を行う。

①精密合成

Rf 基の導入位置が異なる 2 種のポリマー**P(St-FI)-*b*-PFMA**、**PSt-*b*-P(St-FIRF)** のリビングアニオン重合を行った。ここで、重合条件、分子量、組成や溶解性について述べる。構造の確認は $^1\text{H NMR}$ 、GPC を用いた。

②フィルム表面の構造解析

P(St-FI)-*b*-PFMA を用いたフィルム表面の構造解析を接触角測定および XPS 測定を用いて行う。Rf 基を有するホモポリマーやブロックコポリマーは、Rf 基部分がフィルム最表面に高濃度で濃縮することで、フィルム表面に撥水・撥油性を与える報告されている¹⁹。今回 Rf 基導入の合成に用いた **FMA** は、本研究室ですでにブロック共重合体に用いられており、製膜法や製膜溶媒の違いによるポリマーフィルムの Rf 基表面濃縮挙動を考察している²⁰。このことから、**P(St-FI)-*b*-PFMA** においても Rf 基の強い表面濃縮と撥水・撥油効果が期待される。

③光物理特性

光物理特性は、UV-Vis および蛍光スペクトル測定を行う。近年、ポリフルオレン誘導体の合成と評価は数多く行われている。そのことから、**P(St-FI)-*b*-PFMA**、**PSt-*b*-P(St-FIRF)**についても光物理特性に関する基礎的な知見を得ることは大変重要である。本研究ではフルオレン9位の骨格に着目し、9位がアルキル鎖の**P(St-FI)-*b*-PFMA**と9位がRf基に置換された**PSt-*b*-P(St-FIRF)**における溶液状態、固体状態の測定を行い、骨格の違いによるスペクトルの影響を検討する。更に、直鎖型含フッ素ポリフルオレン(**PFI-*co*-PFIRF**)も測定に用いる。このことにより、側鎖型ポリマーと直鎖型ポリマーの主鎖構造の違いによるスペクトルの影響を検討する。

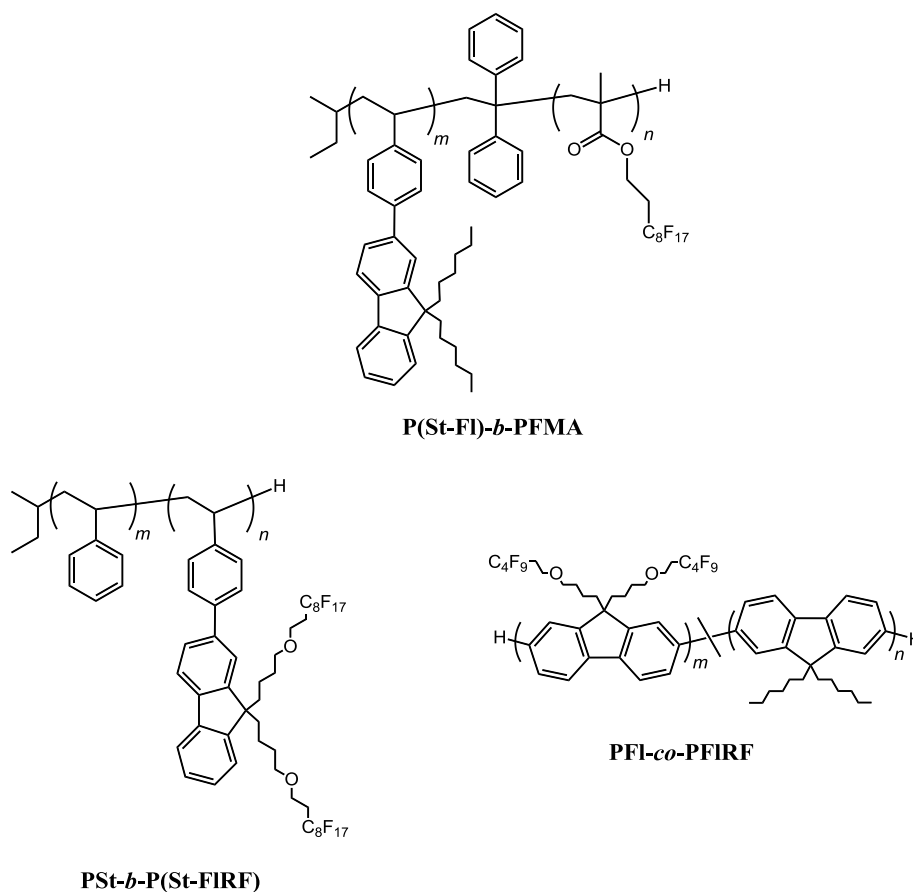
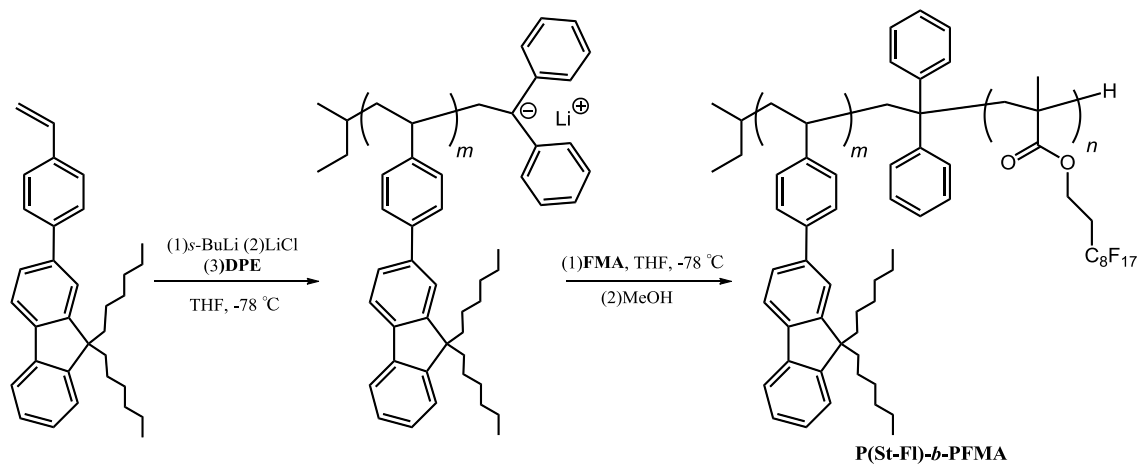


Fig.3-1. Chemical structures of polymers.

3-2. P(St-FI)-*b*-PFMA の合成

P(St-FI)-*b*-PFMA の合成経路を Scheme 3-1 に示す。P(St-FI)-*b*-PFMA はフッ素導入率の異なる 2 種類ポリマーを合成したが以下に代表例を示す。

Scheme 3-2. Synthesis of P(St-FI)-*b*-PFMA.



開始剤として *s*-BuLi / heptane (0.112 mmol, 0.094 M)を用い、-78 °Cで **St-FI** / THF (0.219 mmol, 0.062 M)を加えることで **St-FI** 2-4 量体のリビングポリマーを調整した。系の色は **St-FI** を加えるとすぐに青色に呈色した。その後、メタクリル酸エステル類のリビング重合において、成長末端を安定化させることが知られている LiCl / THF (0.286 mmol, 0.26 M)を添加したのち、残りの **St-FI** / THF (2.55 mmol, 0.40 M)を加え 1.5 h 攪拌した。LiCl は精製時に不純物を取り除きにくいことから、重合系に加える際にリビングポリマーの失活が起こり、目的物と失活したポリマーとの分別が困難になる。このことから失活が起きた場合でも副生成物を取り除ける手順とした。

次に **St-FI** のリビングポリマーに DPE / THF (0.17 mmol, 0.16 M)を加えて成長末端カルバニオンの反応性を低下させたのち、**FMA** / THF (0.664 mmol, 0.51 M)を加えて攪拌しブロック共重合体を行った。DPE / THF 滴下後、反応系は青色から徐々に DPE アニオン由来の赤色に変化していき暗赤色を呈していった。このことから **St-FI** リビングポリマーの DPE との反応は速やかに進行しないと判断し、1 h 攪拌を行った。さらに **FMA** / THF を加えると直ちに消色し、反応が速やかに進行したことを確認し 1 h 攪拌した。少量の MeOH で反応を停止したのち、この重合溶液を大過剰の MeOH に注ぎ、ポリマーを沈殿させた。

ポリマーの GPC 測定の結果(Fig. 3-2-1, 2)から、目的物に対応するカーブと LiCl を加えた際に失活したオリゴマーに相当する分子量領域のカーブが観測されたため分別沈殿操作による低分子量体の除去を行った。分別沈殿操作は、**P(St-FI)-b-PFMA** の toluene 溶液に室温で貧溶媒である MeOH を徐々に加えていった。ポリマー溶液が白濁し微量の白色固体を確認後、MeOH の滴下をやめ 1 h 静置した。静置後、析出した白色固体を濾過し、ポリマーの取り出しを行った。GPC 測定による低分子量側の領域が減少したことを確認し、benzene 溶液から凍結乾燥を行い、白色固体のポリマーを得た。**P(St-FI)-b-PFMA-1** の収率は 42%、**P(St-FI)-b-PFMA-2** の収率は 50%であり、分別沈殿操作により収量は大きく低下した。また、**P(St-FI)-b-PFMA-1** の GPC カーブは、高分子量側にメインカーブの 8.8 倍に相当する分子量のカーブが現れた。これは含フッ素ポリマー特有の会合体に由来するカーブだと考えられる。

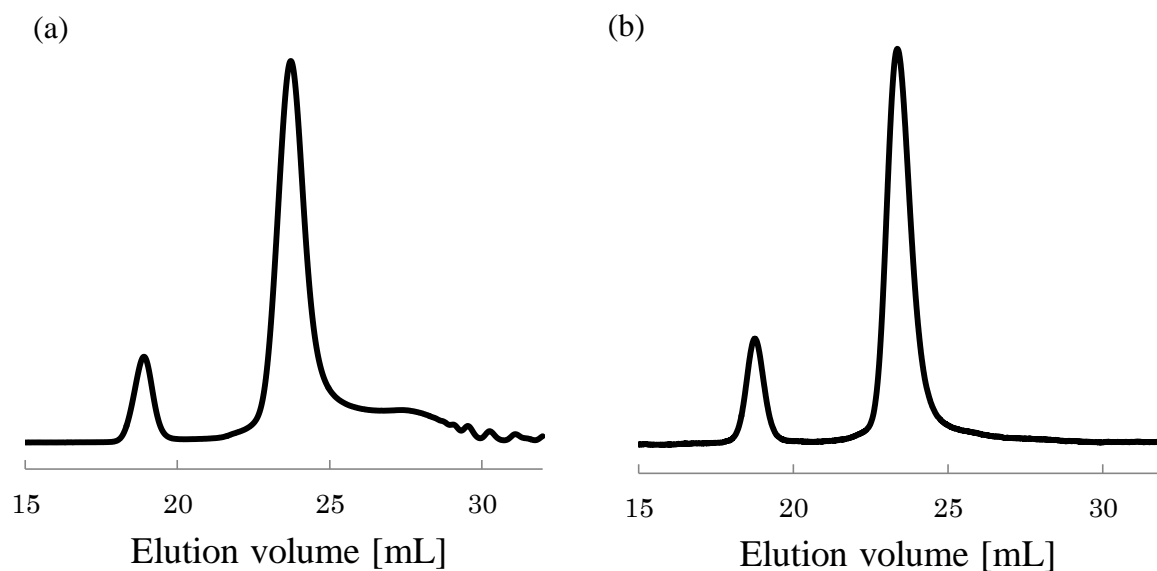


Fig.3-2-1 GPC curves of **P(St-FI)-b-PFMA-1** (a) before and (b) after fractional purification.

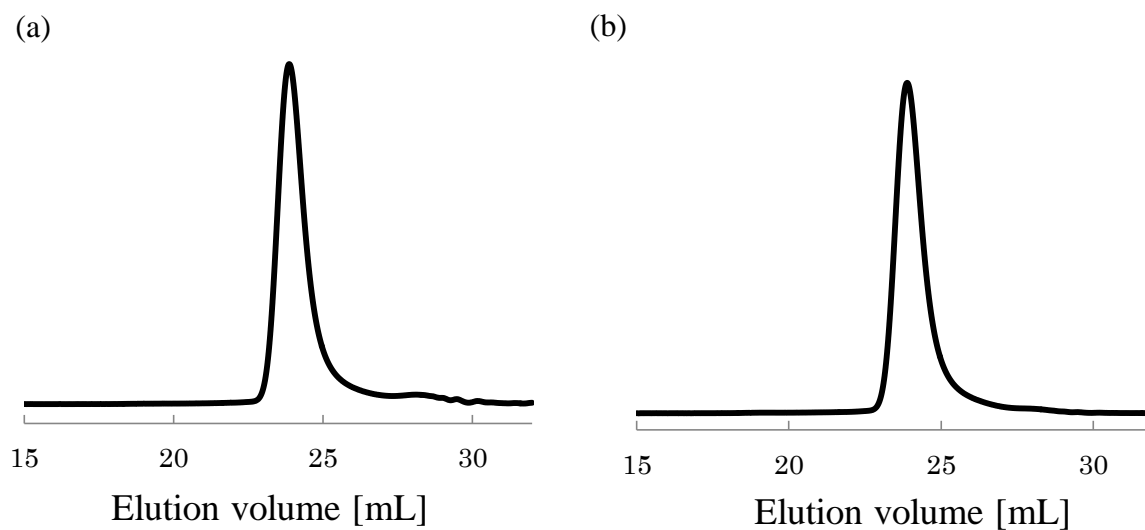


Fig.3-2-2. GPC curves of **P(St-FI)-b-PFMA-2** (a) before and (b) after fractional purification.

$^1\text{H NMR}$ スペクトルを Fig.3-2-3, 4 に示す。また、GPC 測定および $^1\text{H NMR}$ スペクトルから求めた **P(St-FI)-b-PFMA** の各分子量、重合度および質量パーセントの結果を Table3-2-1 に示す。どちらのポリマーも分子量分布の狭い

(**P(St-FI)-b-PFMA-1** : $M_w / M_n = 1.06$, **P(St-FI)-b-PFMA-2** : $M_w / M_n = 1.16$)ポリマーが得られた。ところが、**FMA** の導入率はどちらも計算値と誤差のある結果となった。**P(St-FI)-b-PFMA-1** に関しては、GPC の結果より低分子量側に広い領域のある形状をしている。このことから、LiCl を加えた際に失活したポリマーに加え **St-FI** モノマーの不純物の影響や開始剤そのものによる失活が考えられる。その結果、**P(St-FI)**、**PFMA** 共に計算値よりも高い分子量になったと推定される。

一方、**P(St-FI)-b-PFMA-2** は重合系内に残存したモノマーを洗浄するために用いた溶媒が多かったことによる重合溶液の活性末端濃度低下が原因と考えられる。その結果 **FMA** の重合反応が不十分となり、低い導入率になったと推定される。

$^1\text{H NMR}$ は、どちらのポリマーも高分子特有のブロードなシグナルが得られた。**PFMA** の質量%は $^1\text{H NMR}$ の芳香環と **FMA** セグメントのエステル部分のプロトン(4.40 ppm~4.00 ppm)の比から求めた。この結果、**P(St-FI)-b-PFMA-1** における **PFMA** の質量%は 34 wt%、**P(St-FI)-b-PFMA-2** は 7.8 wt% であり、異なる質量%を有するポリマーが得られた。

Table 3-2-1. Characterization of P(**St**)-*b*-PFMA-1 and P(**St**)-*b*-PFMA-2

Polymer	St-FI [mmol]	<i>sec</i> -BuLi [mmol]	LiCl [mmol]	DPE [mmol]	FMA [mmol]	$M_n \times 10^{-3}$ (unit)				M_w / M_n ^{a)}	PFMA wt% ^{b)}	
						calc.		obsd. ^{a)}				total
						St-FI	FMA	St-FI	FMA			
P(St)-<i>b</i>-PFMA-1	2.03	0.0594	0.211	0.149	0.564	14.9(34)	5.05(9.5)	16.6(38)	8.52(16)	25.1	1.06	34
P(St)-<i>b</i>-PFMA-2	2.77	0.0762	0.286	0.170	0.664	15.8(36)	4.76(8.9)	15.6(36)	1.30(2.4)	16.9	1.16	7.6

a) Determined by GPC. b) Determined by ¹H NMR.

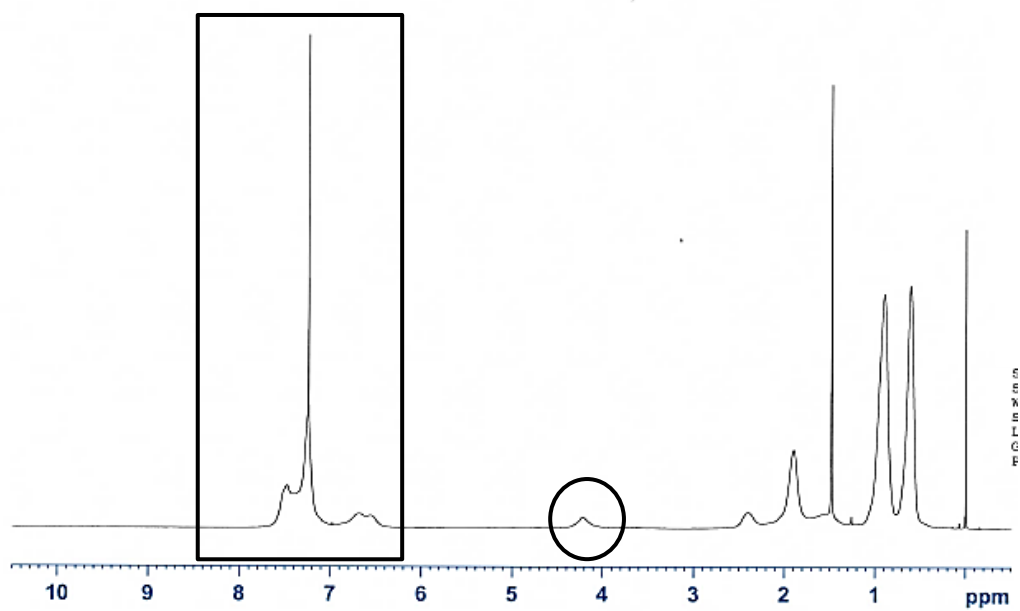
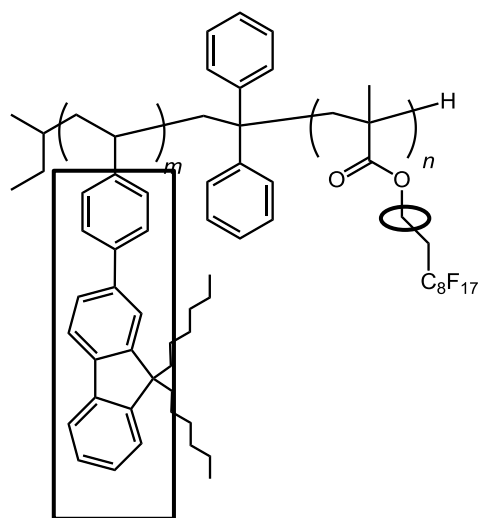


Fig.3-2-3. ^1H NMR spectrum of $P(\text{St-FI})\text{-}b\text{-PFMA-1}$.

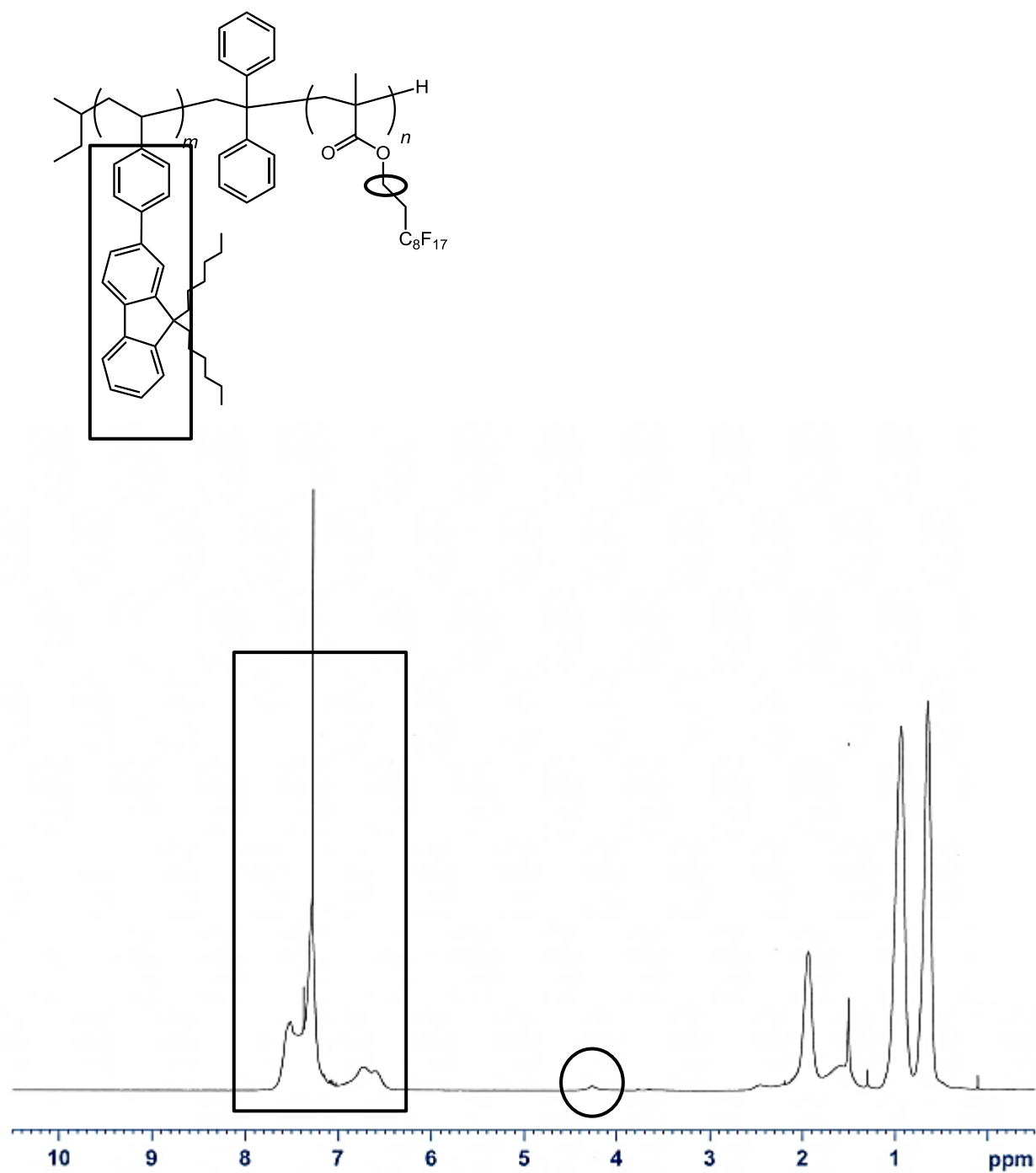


Fig.3-2-4. ¹H NMR spectrum of P(St-FI)-*b*-PFMA-2.

P(St-FI)-*b*-PFMA の溶解性試験の結果を Table3-3-2 に示す。多くの汎用溶媒では、**PS-*b*-PFMA** と同じ挙動を示したが、hexane には **P(St-FI)-*b*-PFMA** のみ溶解した。この結果は、**P(St-FI)**セグメントによりアルカン溶媒への溶解性が向上したためと考えられる。また、**PFMA** の wt% の違いによる溶解性の変化はなかった。

Table 3-2-2 Solubilities of polymers

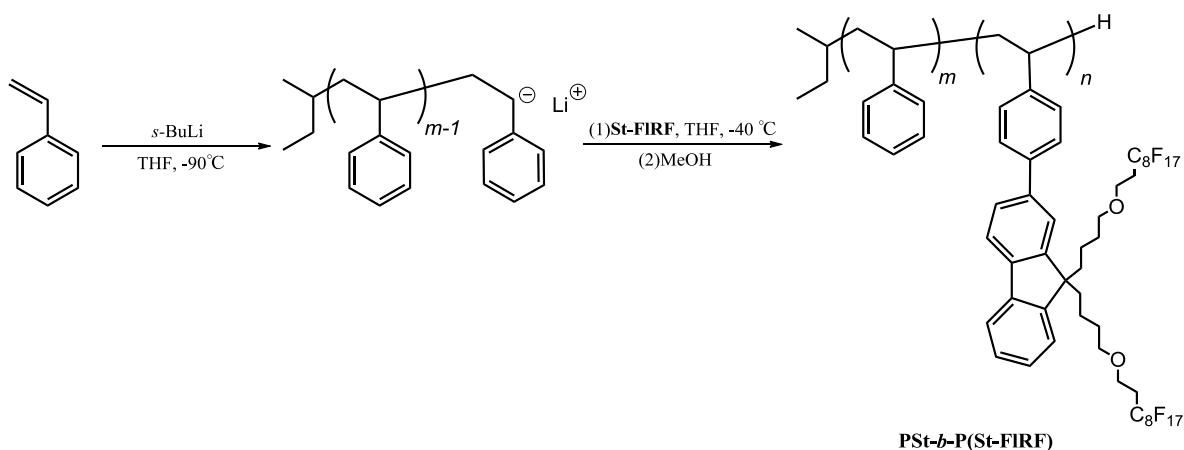
	P(St-FI)-<i>b</i>-PFMA	PSt-<i>b</i>-PFMA	PSt	PFMA
hexane	S	I	I	I
dichloromethane	S	S	S	I
chloroform	S	S	S	I
THF	S	S	S	I
acetone	S	S	I	I
methanol	I	I	I	I
ethanol	I	I	I	I
diethylether	S	S	I	I
ethyl acetate	S	S	S	I
cyclohexane	S	S	S	I
benzene	S	S	S	I
toluene	S	S	S	I
DMF	S	S	S	I
DMSO	I	I	I	I
water	I	I	I	I

S : Soluble, I : Insoluble.

3-3. PSt-*b*-P(St-FIRF)の合成

PSt-*b*-P(St-FIRF)の経路を Scheme 3-3-1 に示す。

Scheme 3-3-1. Synthesis of PSt-*b*-P(St-FIRF).



PSt-*b*-P(St-FIRF)は本研究室ですでに合成されている。ところが、St-FIRF モノマーの転化率が 67%、ポリマー収量が 68%と低い値となり、St-FIRF セグメントの導入率が低いポリマーであった。これらの原因として重合系内の活性末端濃度が低いことが考察されている。そこで、重合条件の更なる検討として、過去の重合条件から溶媒量、濃度を工夫した PSt-*b*-P(St-FIRF)-2 の合成を行った。Table3-3-1 に過去に行われた重合条件と今回行った重合条件を示す。

開始剤として *s*-BuLi / heptane (0.105 mmol, 0.111 M)を用い、-90 °Cで St / THF (0.42 mmol 0.106 M)を加えることで St のリビングポリマーを調製した。系の色は St を加えるとすぐに黄色に呈色した。呈色を確認後、styrene / THF 溶液(6.76 mmol 0.85 M)を加えて 20 min 攪拌した。

次に **St-FIRF** / THF (0.422 mmol)を過去の 0.023 M から 0.050 M に濃度を変えて -40 °C で加えた。**St-FIRF** / THF を加えると系が泡立ちながら青色に呈色した。2 h 攪拌後、少量の MeOH で反応を停止したのち、この重合溶液を大過剰の MeOH に注ぎ、ポリマーを沈殿させた。得られたポリマーの GPC と ¹H NMR の結果を Fig. 3-3-1, 2 に示す。

¹H NMR の結果より高分子特有のブロードなシグナルが観測された。またフルオレン 9 位の骨格由来であるシグナル(3.60 ppm~2.80 ppm)を確認したため **St-FIRF** セグメントが導入されていることが示された。

GPC カーブの形状は多峰性であった。過去に行われた **PSt-*b*-P(St-FIRF)** も多峰性の形状を示し含フッ素ポリマー特有の会合体の影響とフルオレンのスタッキングの影響と考察されている。今回の合成では設計分子量と近い分子量 13700 が得られているが、その 2 倍近くの分子量 26500 が得られている。このことから重合反応の溶解性を考慮した -40 °C でおこなったことによるカップリング物も生じたと考えられる(Scheme 3-3-2)。

一方、得られた収量は 87% であり過去の合成よりも高収率であった。更にモノマー転化率も 89% と高い値を示していることから、重合反応中の活性末端濃度の低下を抑えられたと考えられる。今後は、**St-FIRF** の重合が副反応を抑えて進行する温度条件を見出す必要がある。

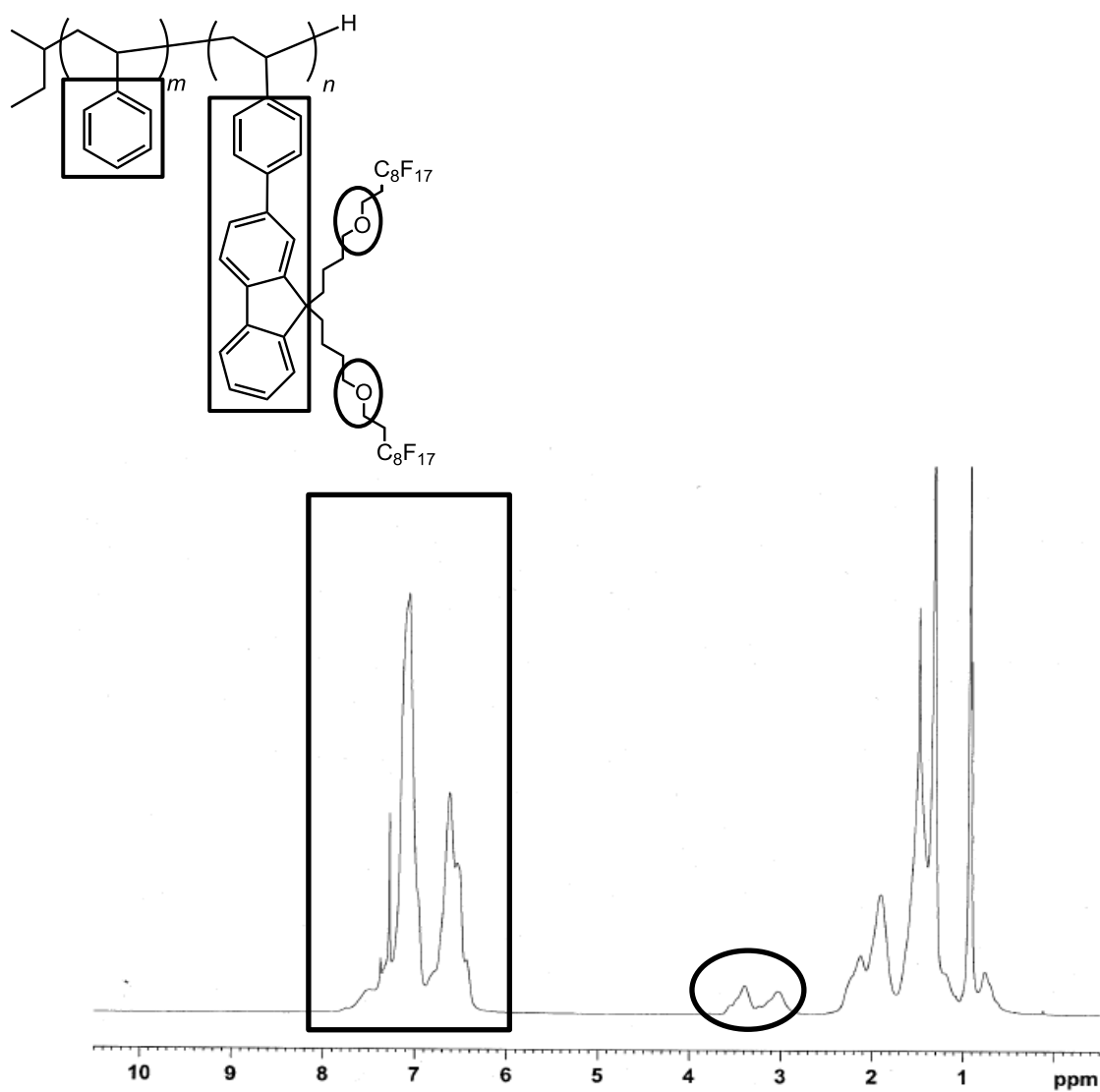


Fig.3-3-1 ^1H NMR spectrum of **PSt-*b*-P(St-FIRF)-2**.

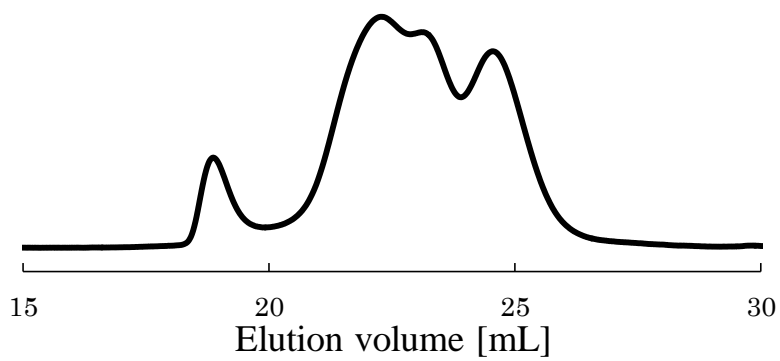


Fig.3-3-2. GPC curves of **PSt-*b*-P(St-FIRF)**.

Scheme 3-3-2. Coupling reaction of **PSt-*b*-P(St-FIRF)**.

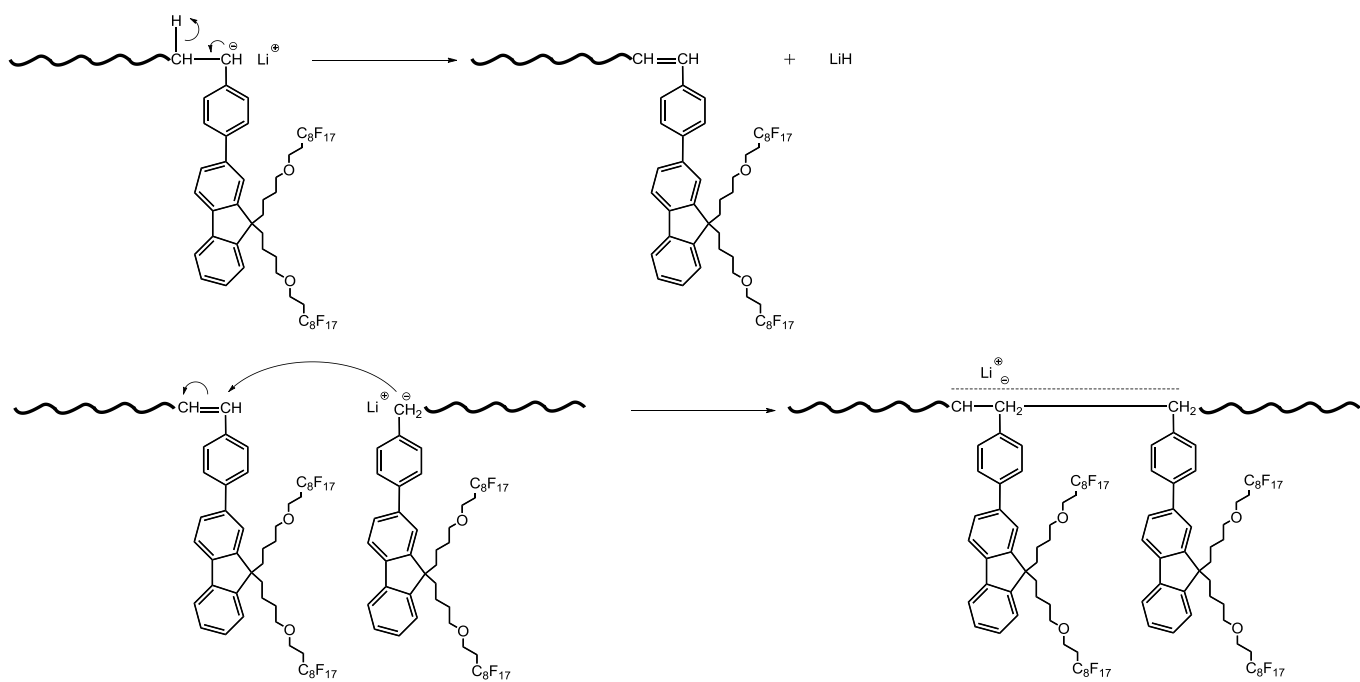


Table 3-3-1. Characterization of **PSt-*b*-P(St-FIRF)** and **PSt-*b*-P(St-FIRF)-2**

Polymer	<i>sec</i> -BuLi [mmol]	styrene [mmol]	St-FIRF [mmol]	[mol/L]	$M_n \times 10^{-3}$		M_w / M_n ^{a)}	composition (styrene / St-FIRF, unit / unit)	
					calcd.	obsd. ^{a)}		calcd.	obsd. ^{b)}
PSt-<i>b</i>-P(St-FIRF)	0.0949	4.51	0.230	0.023	8.11	27.3	1.07	20 / 1.0	30 / 1.0
						12.4	1.04		
PSt-<i>b</i>-P(St-FIRF)-2	0.105	6.76	0.422	0.050	11.8	47.2	1.06	16 / 1.0	18 / 1.0
						26.5	1.02		
						13.7	1.06		

a) Determined by GPC. b) Determined by ¹H-NMR.

3-4. フィルム表面の構造解析

本研究では、合成したフッ素導入率の異なる **P(St-FI)-*b*-PFMA-1** 及び **P(St-FI)-*b*-PFMA-2** の接触角測定と XPS 測定を行った。更に **P(St-FI)**ホモポリマー、以前合成された **PSt-*b*-PFMA**、**PSt-*b*-P(St-FIRF)**のフィルムを用いた比較も行い **P(St-FI)-*b*-PFMA** の表面構造解析を行う。

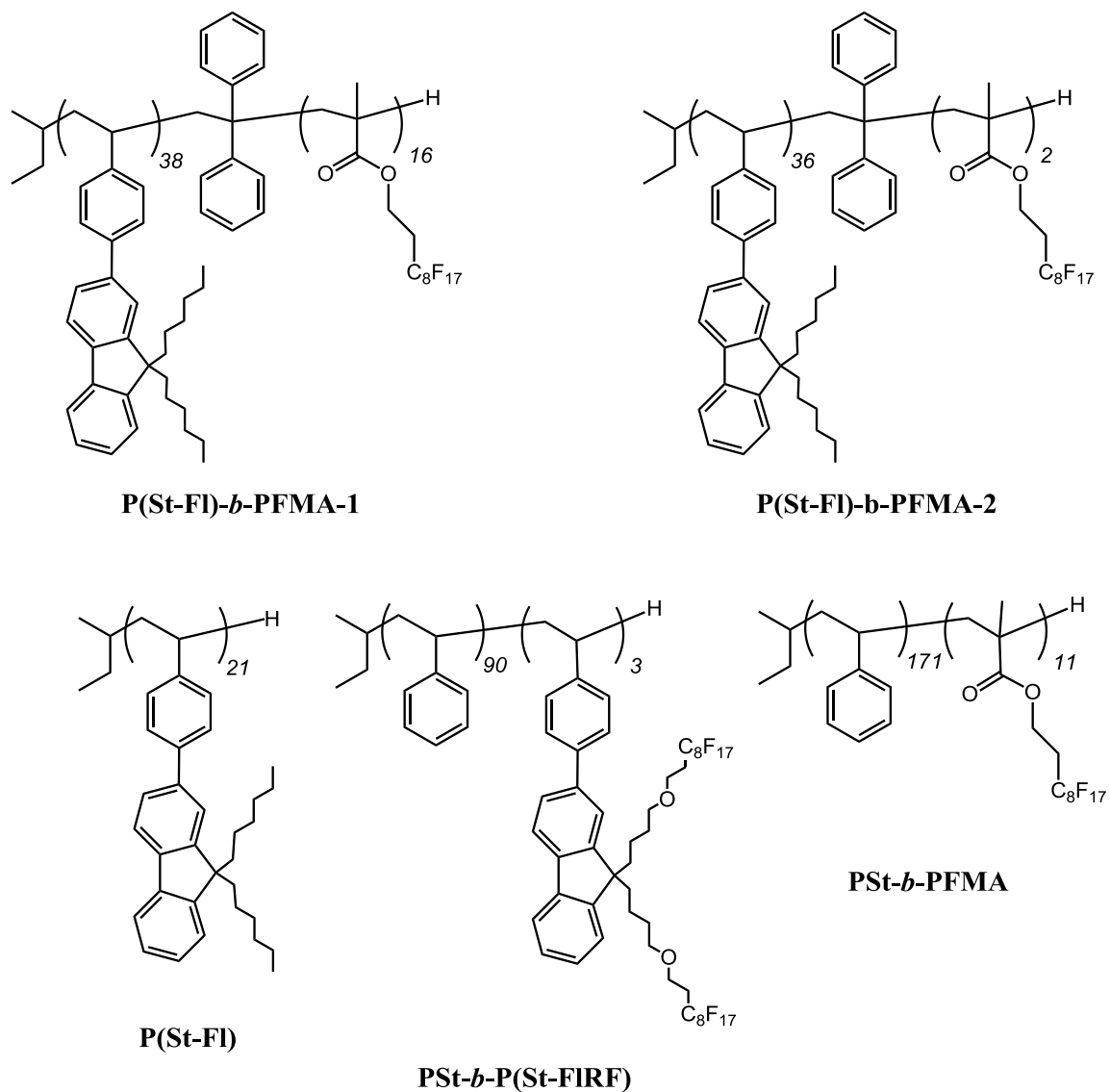


Fig.3-4-1. Structure of polymers.

Table3-4-1、Table3-4-2 に **P(St-FI)-b-PFMA-1**、**P(St-FI)**及び **P(St-FI)-b-PFMA-2**、の接触角の値、XPS 測定の結果を示す。**P(St-FI)-b-PFMA-1** 及び **P(St-FI)-b-PFMA-2** は、水、*n*-dodecane とともに高い接触角の値を示し、優れた撥水・撥油性のフィルムであることが確認された(Fig.3-4-2, 3)。*n*-dodecane 滴下時の **P(St-FI)**フィルムの接触角の値が測定不可能な濡れた状態であることから **PFMA** セグメントによる影響が予想通り現れた(Fig.3-4-4)。

XPS 測定の結果から、フィルム最表面(2.6 nm)の F atomic%は、計算値 (**P(St-FI)-b-PFMA-1** : 15.1%、**P(St-FI)-b-PFMA-2** : 3.2%)と比較して高い F atomic%(**P(St-FI)-b-PFMA-1** : 52.3%、**P(St-FI)-b-PFMA-2** : 53.5%)を有していることからフッ素の表面濃縮を確認した。更に **PFMA** のみの計算値(52.2%)と比較すると、どちらのポリマーフィルムも F atomic%が非常に近い値を示している。このことから **P(St-FI)-b-PFMA-1**、**P(St-FI)-b-PFMA-2** どちらのポリマーフィルムも **PFMA** セグメントで表面が完全に覆われていることが示された。

Table 3-4-1. Surface characterization of **P(St-FI)-*b*-PFMA-1** and **P(St-FI)**

Polymer film	Contact angle [deg]		TOA ^{a)} [deg]	depth [nm]	Atomic%		
	water	<i>n</i> -dodecane			F	C	O
P(St-FI)-<i>b</i>-PFMA-1			15	2.6	52.3	41.0	6.7
	120	74.6	20	3.4	55.5	37.7	6.8
			45	7.1	50.4	42.4	7.2
			90	10	52.1	39.4	8.4
P(St-FI) ^{b)}	101	N/D ^{c)}	-	-	-	-	-
bulk ^{d)}	-	-	-	-	15.1	83.1	1.8
PFMA ^{d)}	-	-	-	-	52.2	43.3	4.5

a) TOA : Take off angle. b) Not detectable.

c) Calculated by atomic composition. d) $M_n = 9.00 \times 10^{-3}$, $M_w/M_n = 1.12$.

Table 3-4-2. Surface characterization of **P(St-FI)-*b*-PFMA-2**

Polymer film	Contact angle [deg]		TOA ^{a)} [deg]	depth [nm]	Atomic%		
	water	<i>n</i> -dodecane			F	C	O
P(St-FI)-<i>b</i>-PFMA-2			15	2.6	53.5	43.4	3.2
	122	71.9	20	3.4	54.5	42.2	3.3
			45	7.1	56.6	39.8	3.7
			90	10	52.3	45.0	2.8
bulk ^{b)}	-	-	-	-	3.2	96.0	0.8
PFMA ^{b)}	-	-	-	-	52.2	43.3	4.5

a) TOA : Take off angle.

b) Calculated by atomic composition.

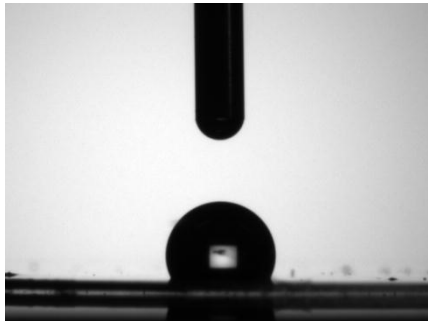


Fig.3-4-2. Contact angle of water droplets on **P(St-FI)-*b*-PFMA-1** film.

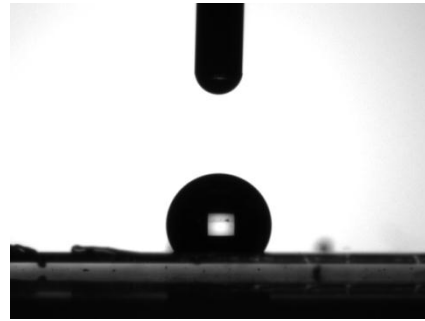


Fig.3-4-3. Contact angle of water droplets on **P(St-FI)-*b*-PFMA-2** film.

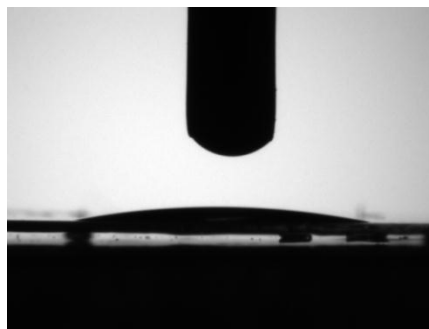


Fig.3-4-4. Contact angle of *n*-dodecane droplets on **P(St-FI)** film.

しかし予想外な事に、これらのポリマーフィルムは、*n*-dodecane の接触角測定において、測定から約 30 秒間は高い接触角を維持していたが、その後接触角が減少し、測定から 120 秒後では **P(St-FI)-*b*-PFMA-1** において 74.6° から 43.1°、**P(St-FI)-*b*-PFMA-2** において 71.9° から 34.7° へフッ素導入率に関わらず接触角の値が減少する経時変化を起こした(Fig.3-4-5(a), (b))。XPS の測定結果から、フィルム最表面は撥油成分である **PFMA** で覆われている。したがって経時変化の原因は、フィルム表面が *n*-dodecane の滴下により再構築を起こしているためである。一方、同じ **FMA** セグメントを有しながら、フルオレンユニットを含まないポリスチレンとのブロック共重合体である **PS-*b*-PFMA** フィルムにおいては上述のような経時変化は観察されず、67.9° を維持した安定的なフィルムであった(Fig.3-4-6(a), (b))。更にフルオレン 9 位に Rf 基を導入した **PSt-*b*-P(St-FIRF)** フィルムにおける *n*-dodecane の接触角測定も同様に経時変化が起こらず 58.9° を維持した安定的なフィルム表面であった(Fig.3-4-7(a), (b))。

このことから経時変化の要因は親油性である **P(St-FI)**セグメントのヘキシル基が *n*-dodecane 滴下によりフィルム表面に濃縮し、フィルム表面の再構築が起こっていると考えられる(Fig.3-4-8)。

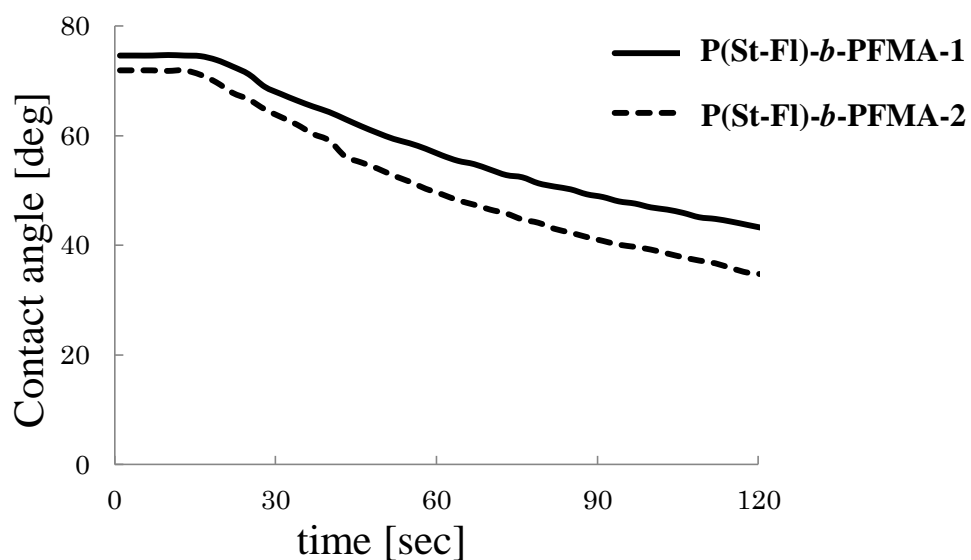


Fig.3-4-5 (a). Contact angle of *n*-dodecane droplets on P(St-FI)-*b*-PFMA-1 film and P(St-FI)-*b*-PFMA-2 film.

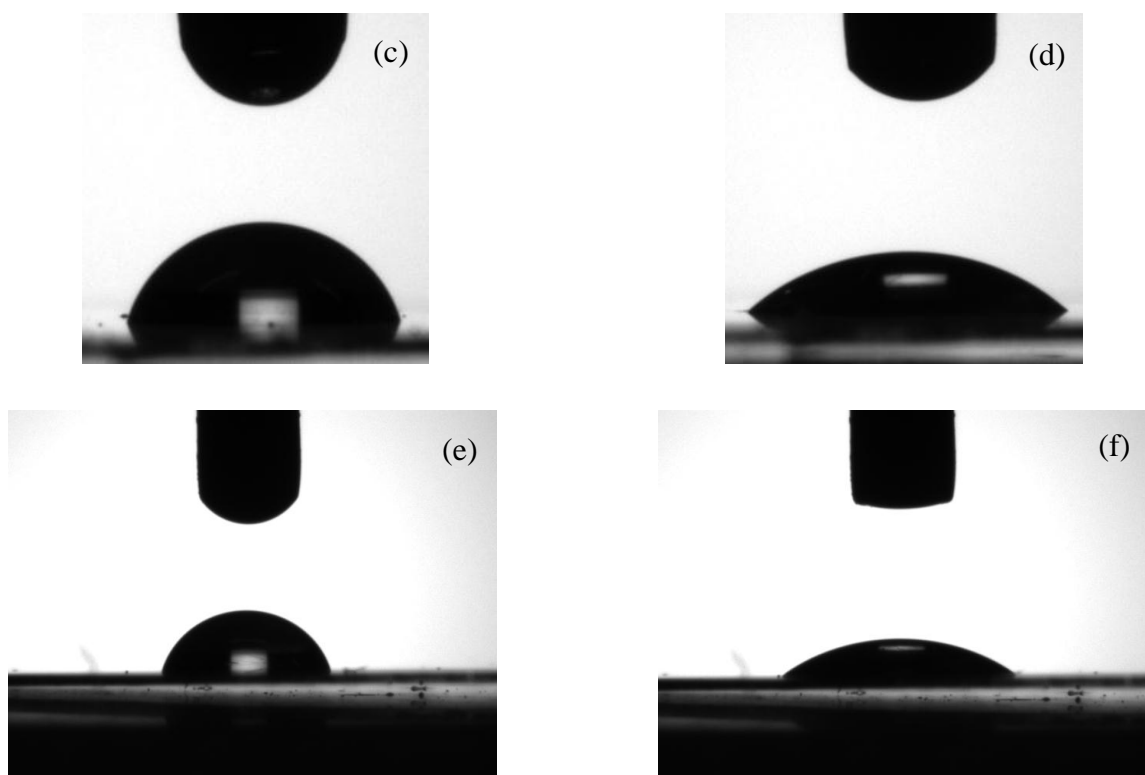


Fig.3-4-5 (b). Contact angle of *n*-dodecane droplets on P(St-FI)-*b*-PFMA-1 film and P(St-FI)-*b*-PFMA-2 film (c) P(St-FI)-*b*-PFMA-1 film [1sec], (d) P(St-FI)-*b*-PFMA-1 film [120 sec], (e) P(St-FI)-*b*-PFMA-2 film [1sec], (f) P(St-FI)-*b*-PFMA-1 film [120 sec].

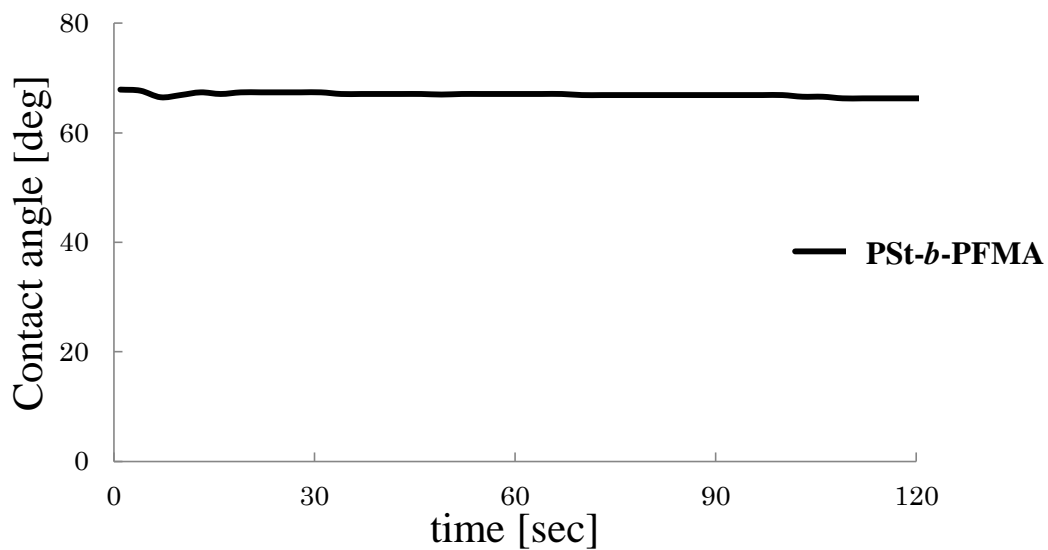


Fig.3-4-6 (a). Contact angle of *n*-dodecane droplets on **PSt-*b*-PFMA** film.

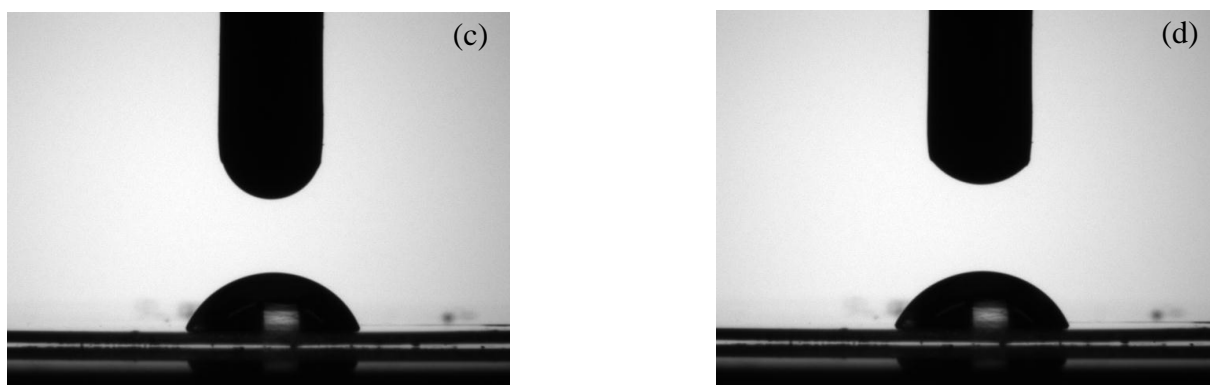


Fig.3-4-6 (b). Contact angle of *n*-dodecane droplets on **PSt-*b*-PFMA** film (c) **PSt-*b*-PFMA** film [1sec], (d) **PSt-*b*-PFMA** film [120 sec].

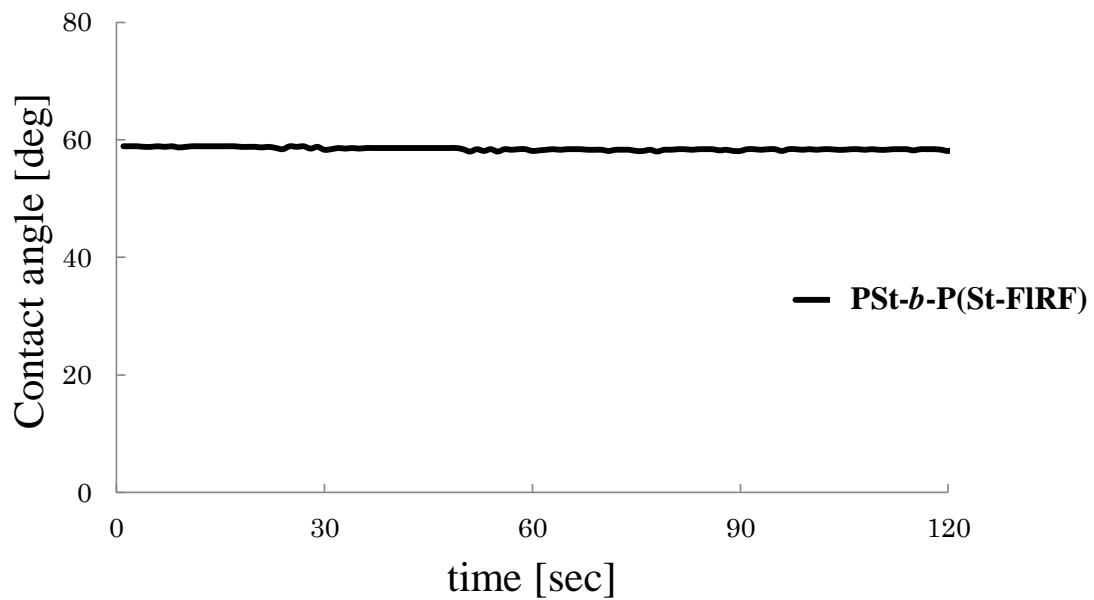


Fig.3-4-7 (a). Contact angle of *n*-dodecane droplets on **PSt-*b*-P(St-FIRF)** film.

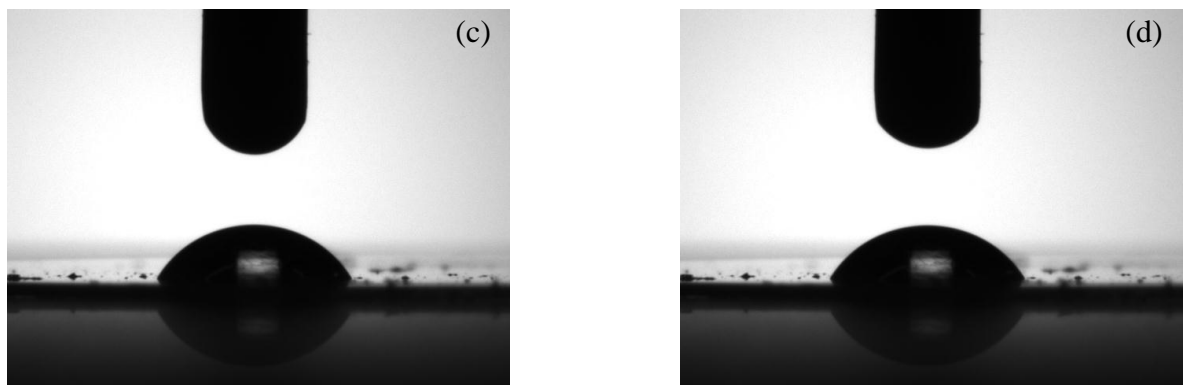


Fig.3-4-7 (b). Contact angle of *n*-dodecane droplets on **PSt-*b*-P(St-FIRF)** film (c) **PSt-*b*-P(St-FIRF)** film [1sec], (d) **PSt-*b*-P(St-FIRF)** film [120 sec].

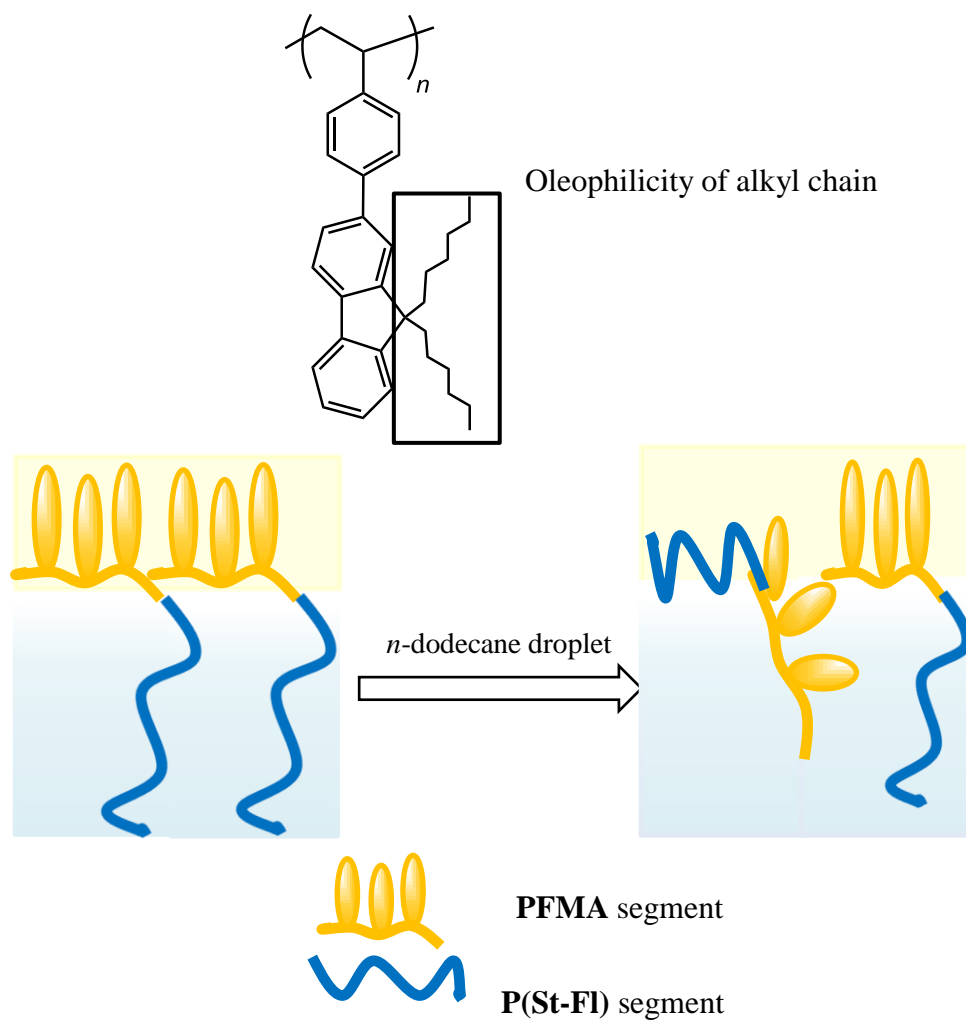


Fig.3-4-8. Schematic illustrations of surface reconstruction of **P(St-FI)-*b*-PFMA** film surface during contact angle measurement.

3-5. 外部環境応答性

3-4 節において **P(St-FI)-b-PFMA** フィルムが *n*-dodecane 滴下時にフィルムの再構築が起きていることが示唆された。そこで、本節では **P(St-FI)-b-PFMA-2** フィルムに *n*-dodecane 浸漬処理を行い親油性表面が濃縮しやすい状態を形成したのち、再びフィルムに対しガラス転移温度以上の熱アニール処理を行った。これを 1 サイクルとし、それぞれのポリマーフィルムにおいて、フィルム表面がどのような状態になるか検討した。フィルム処理の方法は 2-3 節に述べた。表面構造解析の各サイクル結果を、まとめて Table 3-5-1、Fig.3-5-1 に示す。

まず、溶媒キャスト法により製膜し、熱アニール処理した **P(St-FI)-b-PFMA-2** フィルムは、Table3-5-1 に示したように **PFMA** セグメントで覆われたフィルムを構築した。続いて *n*-dodecane に 30 分浸漬させる処理を行い、溶媒を十分に除去した後に接触角測定及び XPS 測定を行った。*n*-dodecane 滴下時の接触角は処理前のフィルムと同様に優れた撥油性を示すが、接触角低下の経時変化は処理前よりも速やかに起き、120 sec 後の接触角は 12.2° を示して撥油性の低下が大きく表れた(Fig.3-5-2, 3)。XPS 測定より求めたフィルム最表面の F atomic%は 42.3%であり、**PFMA** セグメントのみの計算値 52.2%よりも低い値を示した。ことから **P(St-FI)**セグメントが *n*-dodecane 浸漬処理後に表面に現れ、接触角の低下を起こしたことが確認された。

続いて *n*-dodecane 浸漬処理後、再びフィルムに熱アニール処理を行った。アニール処理後のフィルムの継時変化は *n*-dodecane 浸漬処理前に近い挙動を示し 120 sec 後の接触角は 27.8 ° と、熱アニール未処理の *n*-dodecane 浸漬したフィルムよりも高い接触角を示した(Fig.3-5-2, 4)。XPS 測定より求めた F atomic%は 15°、20°、45°、90° すべての測定において浸漬処理のみ行ったフィルムよりも高い値を示しており、フィルム表面のフッ素原子濃度が再び上昇したことが確認された。

Table 3-5-1 Surface characterization of **P(St-FI)-*b*-PFMA-2** for dynamic surface reconstruction via environmental changes

Polymer film	Contact angle [deg]			TOA ^{a)} [deg]	depth [nm]	Atomic%		
	water	<i>n</i> -dodecane				F	C	O
		1 [sec]	120 [sec]					
P(St-FI)-<i>b</i>-PFMA-2 film was annealed (100 °C, 1 h)				15	2.6	53.5	43.4	3.1
	121.8	71.9	34.7	20	3.4	54.5	42.2	3.3
				45	7.1	56.6	39.8	3.6
				90	10	52.3	45.0	2.7
P(St-FI)-<i>b</i>-PFMA-2 film was soaked in <i>n</i> -dodecane (25 °C, 30 min)				15	2.6	42.3	55.3	2.4
	115.6	69.5	12.2	20	3.4	43.4	54.1	2.5
				45	7.1	41.7	54.9	3.4
				90	10	40.5	56.6	2.9
P(St-FI)-<i>b</i>-PFMA-2 film was annealed (100 °C, 1 h)				15	2.6	44.5	52.0	3.5
	117.9	64.3	27.8	20	3.4	46.6	50.8	2.6
				45	7.1	45.5	52.1	2.4
				90	10	44.3	52.7	3.0
P(St-FI)-<i>b</i>-PFMA-2 film was soaked in <i>n</i> -dodecane (25 °C, 30 min)				15	2.6	26.2	72.5	1.3
	110.3	37.5	30.1	20	3.4	26.1	72.5	1.4
				45	7.1	28.2	69.8	2.0
				90	10	26.8	72.3	0.9
P(St-FI)-<i>b</i>-PFMA-2 film was annealed (100 °C, 1 h)				15	2.6	41.8	55.8	2.5
	115.3	66.8	57.7	20	3.4	43.8	53.2	3.1
				45	7.1	44.2	53.1	2.8
				90	10	44	53.7	2.4
PFMA ^{b)}	-	-	-	-	-	52.2	43.3	4.5
bulk ^{b)}	-	-	-	-	-	3.2	96.0	0.8

a) TOA : Take off angle.

b) Calculated by atomic composition.

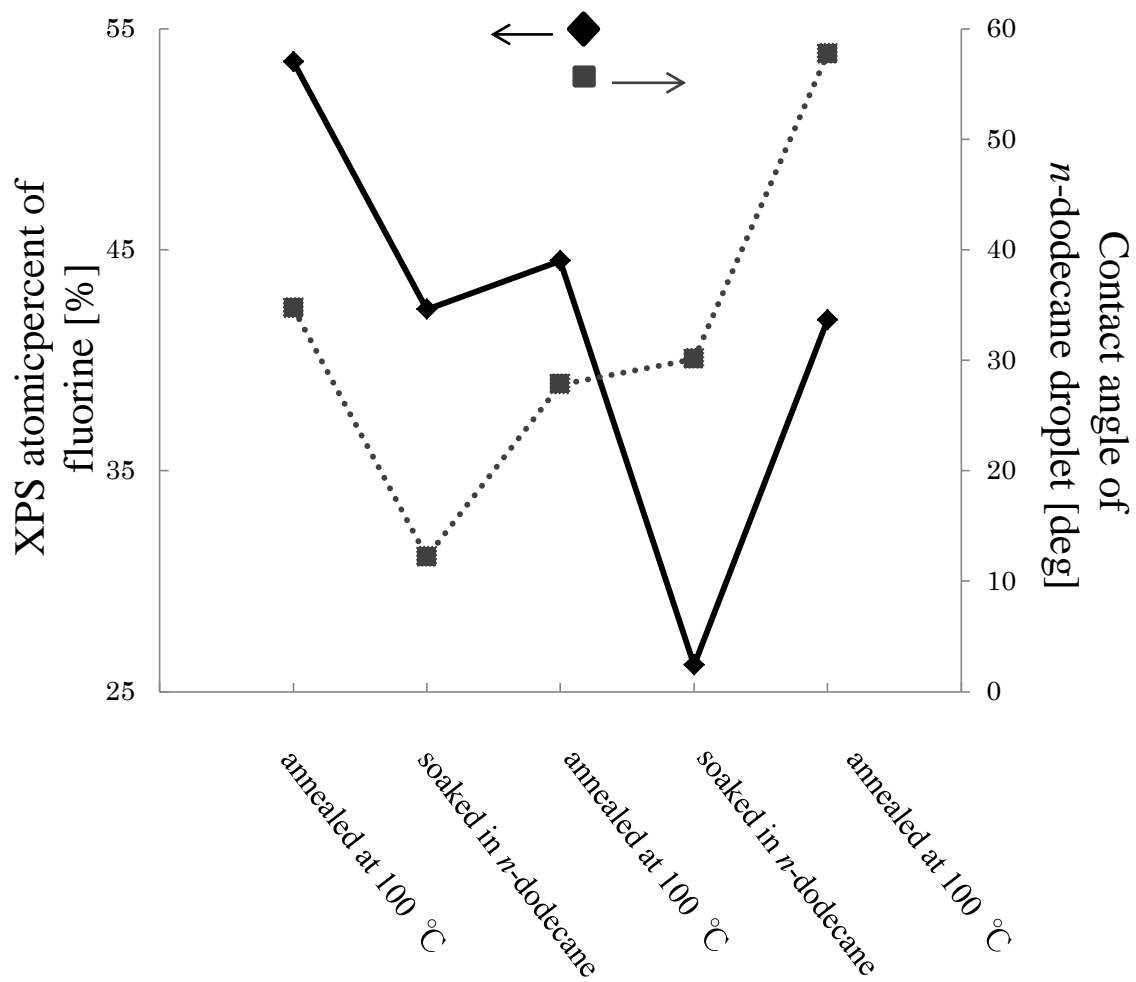


Fig.3-5-1. Dynamic surface reconstruction via environmental changes.

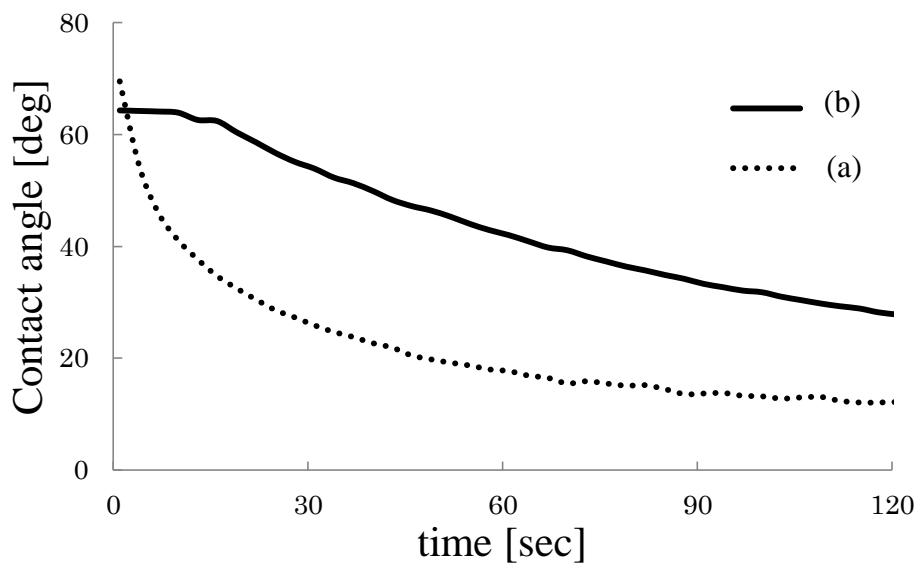


Fig.3-5-2. Contact angle of *n*-dodecane droplets on **P(St-FI)-*b*-PFMA-2** film (a) after soaked in *n*-dodecane, (b) soaked sample was annealed (1 cycle).

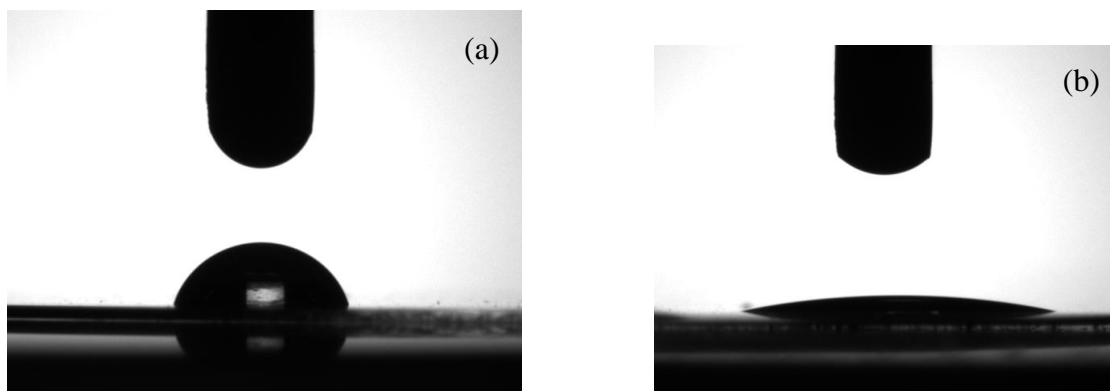


Fig.3-5-3. Contact angle of *n*-dodecane droplets on **P(St-FI)-*b*-PFMA-2** film after soaked in *n*-dodecane (1 cycle) (a) **P(St-FI)-*b*-PFMA-2** film [1sec], (b) **P(St-FI)-*b*-PFMA-1** film [120 sec].

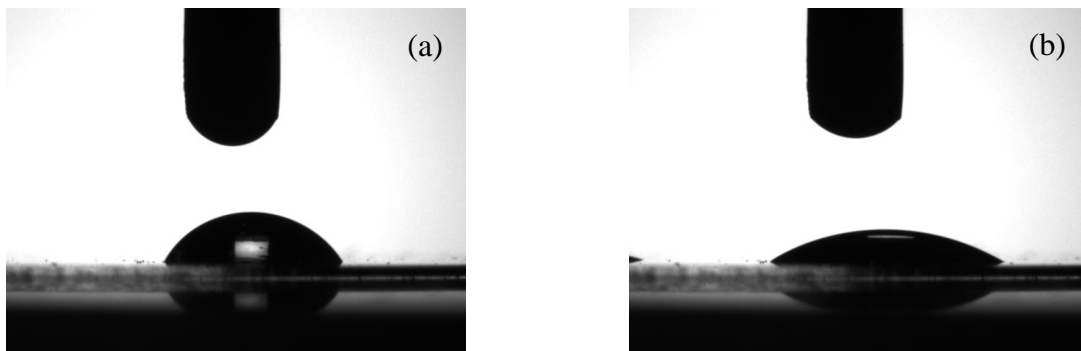


Fig.3-5-4. Contact angle of *n*-dodecane droplets on **P(St-FI)-*b*-PFMA-2** film soaked sample was annealed (1 cycle) (a) **P(St-FI)-*b*-PFMA-2** film [1sec],
(b) **P(St-FI)-*b*-PFMA-2** film [120 sec].

そこで、更なる表面再構築挙動を観察するため浸漬処理及び熱アニール処理し、2 サイクル目を行った。2 サイクル目における浸漬後のフィルムの接触角は *n*-dodecane ドデカン滴下時直後から低い接触角(37.5°)を示した(Fig.3-5-5, 6)。XPS 測定による F atomic%は 26.2%を示し **PFMA** セグメントの計算値と比較すると再び大きく減少し、フィルム表面が親油性状態に再構築していることが示された。続いて、熱アニール処理を行うと再び接触角の値が大きく向上した(66.8°) (Fig.3-5-5, 7)。XPS 測定の結果も予想通り浸漬処理前と比較して F atomic%が 41.8%に上昇し **PFMA** セグメントが表面に濃縮した結果となった。これらのことから **P(St-FI)-*b*-PFMA** フィルムは、親油性条件において **P(St-FI)** セグメントのヘキシル基がフィルム表面に濃縮し、一方で熱アニール処理を行うと **PFMA** セグメントのフッ素原子が濃縮する表面再構築を繰り返し起こすと考えられる(Fig.3-5-8)。

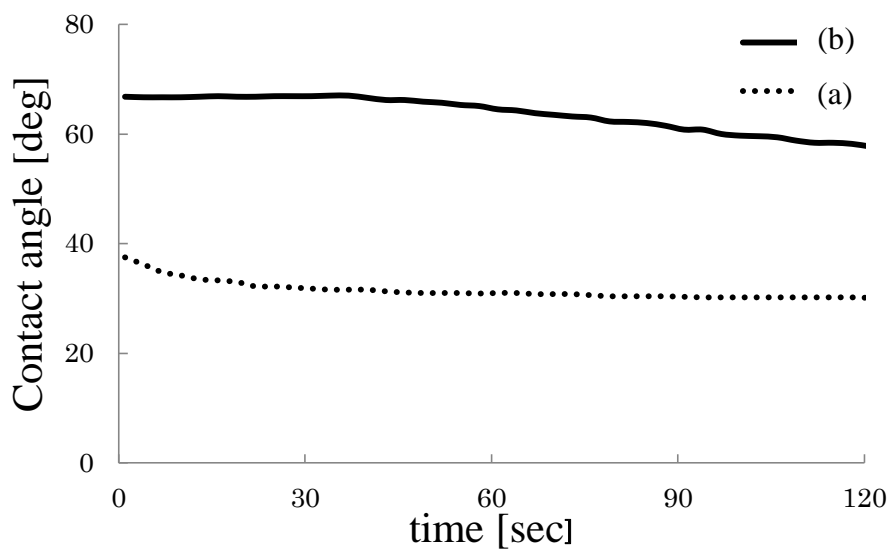


Fig.3-5-5. Contact angle of *n*-dodecane droplets on **P(St-FI)-*b*-PFMA-2** film (a) after soaked in *n*-dodecane, (b) soaked sample was annealed (2 cycle).



Fig.3-5-6. Contact angle of *n*-dodecane droplets on **P(St-FI)-*b*-PFMA-2** film after soaked in *n*-dodecane (2 cycle) (a) **P(St-FI)-*b*-PFMA-2** film [1sec], (b) **P(St-FI)-*b*-PFMA-1** film [120 sec].

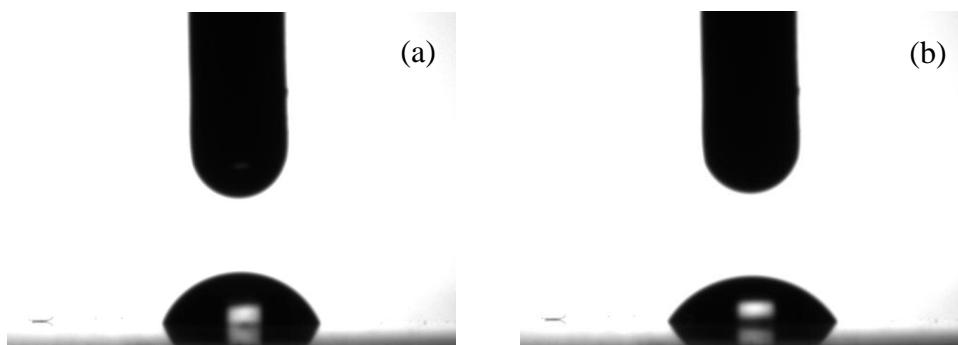


Fig.3-5-7. Contact angle of *n*-dodecane droplets on **P(St-FI)-*b*-PFMA-2** film soaked sample was annealed (2 cycle) (a) **P(St-FI)-*b*-PFMA-2** film [1sec], (b)**P(St-FI)-*b*-PFMA-1** film [120 sec].

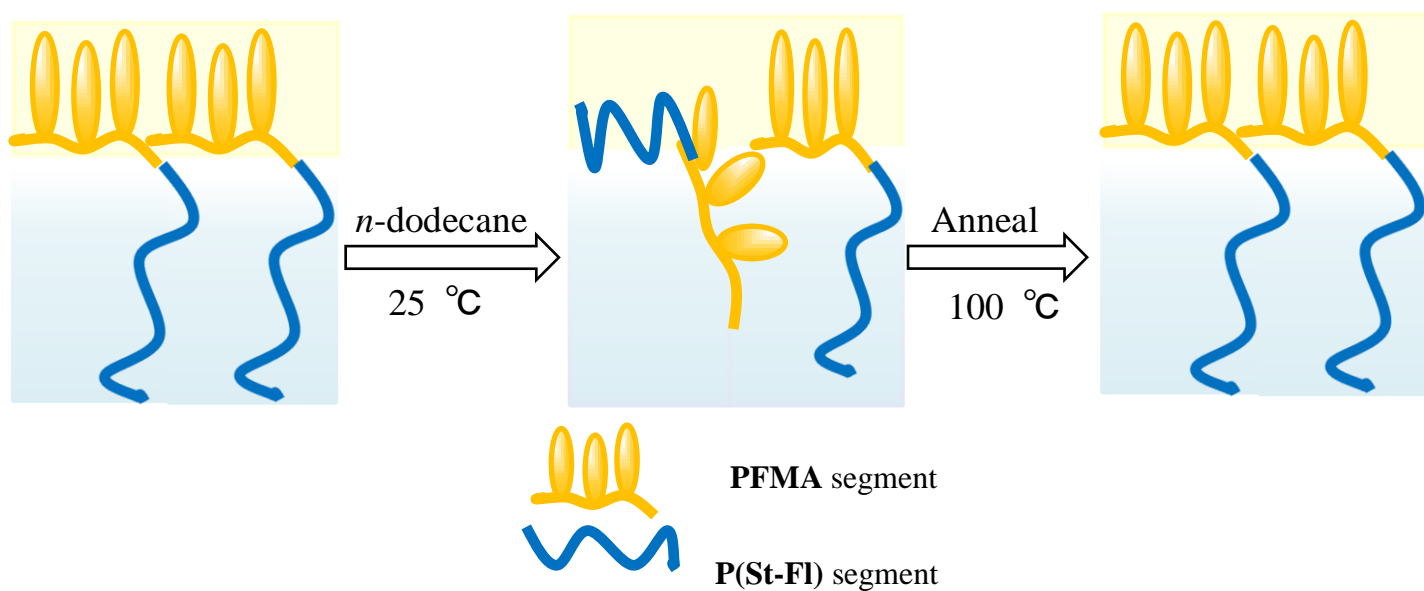


Fig.3-5-8. Schematic illustrations of dynamic surface reconstruction via environmental changes.

3-6. 光物理特性

本節では **P(St-FI)-b-PFMA-1**、**P(St-FI)**、**PSt-b-P(St-FIRF)**を用いて UV-Vis、蛍光スペクトル測定による光物理特性の評価を行う。UV-Vis 測定は THF、CHCl₃、cyclohexane を使用し溶媒による吸収ピークの違いを検証した。その結果を Table 3-6-1 に示す。THF、CHCl₃、cyclohexane どの溶媒においても **P(St-FI)**の吸収である 298 nm 及び 315 nm 付近に **P(St-FI)-b-PFMA-1**、**PSt-b-P(St-FIRF)**の吸収は観測され、溶媒またはポリマーの骨格の違いによる吸収ピークの変化は生じなかった(Fig.3-6-1)。

次に蛍光スペクトル測定を行った。蛍光スペクトルは、上述のポリマーに加え、以前合成された直鎖型含フッ素ポリフルオレン(**PF1-co-PFIRF**)($M_n = 17800$, $M_w / M_n = 1.73$, F cont. 29.8%) (Fig.3-6-2)の THF、CHCl₃、固体状態における測定も行った(cyclohexane は、**PF1-co-PFIRF** の不溶物が残るため測定を行っていない)。これにより、含フッ素ポリフルオレンを側鎖型と直鎖型にした際のスペクトル挙動の検討を行う。

溶液の蛍光スペクトルにおいて、**P(St-FI)**と近い 341 nm 及び 358 nm 付近に **P(St-FI)-b-PFMA-1**、**PSt-b-P(St-FIRF)**の蛍光がどの溶液においても観測された。このことから、溶液状態において **PS** セグメントや **PFMA** セグメントをブロック共重合体にする事でフルオレン由来の波長に変化を与えないことが示唆された。一方、直鎖型ポリマーである **PF1-co-PFIRF** は、420 nm 及び 441 nm 付近に蛍光が観測された。これはポリマー骨格が直鎖状であるため、長い共役鎖を有することから 341 nm 及び 358 nm より長波長側へシフトしたと考えられる。

固体状態の測定において、**P(St-FI)-b-PFMA-1** は、**P(St-FI)**の蛍光スペクトルと近い値が得られた。一方、**PSt-b-P(St-FIRF)**の蛍光スペクトルは、**P(St-FI)**、**P(St-FI)-b-PFMA-1** よりも長波長側にシフトした。この結果は、**St-FIRF** セグメントの **Rf** 基はフルオレン環の 9 位に導入されていることから、**Rf** 基同士の高い凝集性により、フルオレンユニットのスタッキングに影響を与えていると考えられる。**PFI-co-PFIRF** においては、452 nm 及び 540 nm にスペクトルが観測された。前述に示したポリマー骨格が直鎖状である影響と固体状態であるため、分子同士が強く凝集したためと考えられる。この結果から、側鎖のフルオレン環 9 位に **Rf** 基を有した骨格や直鎖状のポリマー骨格は、側鎖型のポリマーと比較し、蛍光波長を長波長側へシフトさせることが示唆された。一方、**P(St-FI)-b-PFMA-1** の蛍光波長は 360 nm、378 nm であり、**P(St-FI)**の蛍光スペクトル(364 nm、378 nm)と非常に近いピーク波長を示していることから、**Rf** 基の導入に **FMA** セグメントを用いるとフルオレンの蛍光スペクトルに影響を与えないことが示された。

Table 3-6-1. Absorption spectra of polymers

Polymer	UV-Vis λ_{\max}^{abs}		
	THF solution [nm]	CHCl ₃ solution [nm]	cyclohexane solution [nm]
P(St-FI)	298, 315	298, 316	297, 315
P(St-FI)-b -PFMA	298, 315	298, 316	297, 315
PSt-b -P(St-FIRF)	298, 315	303, 317	297, 315

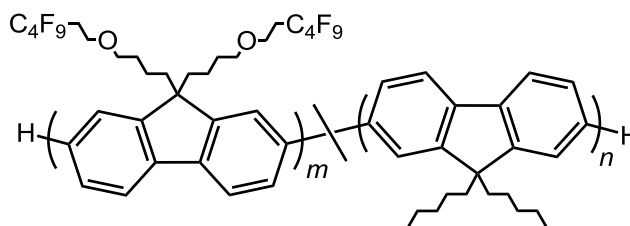
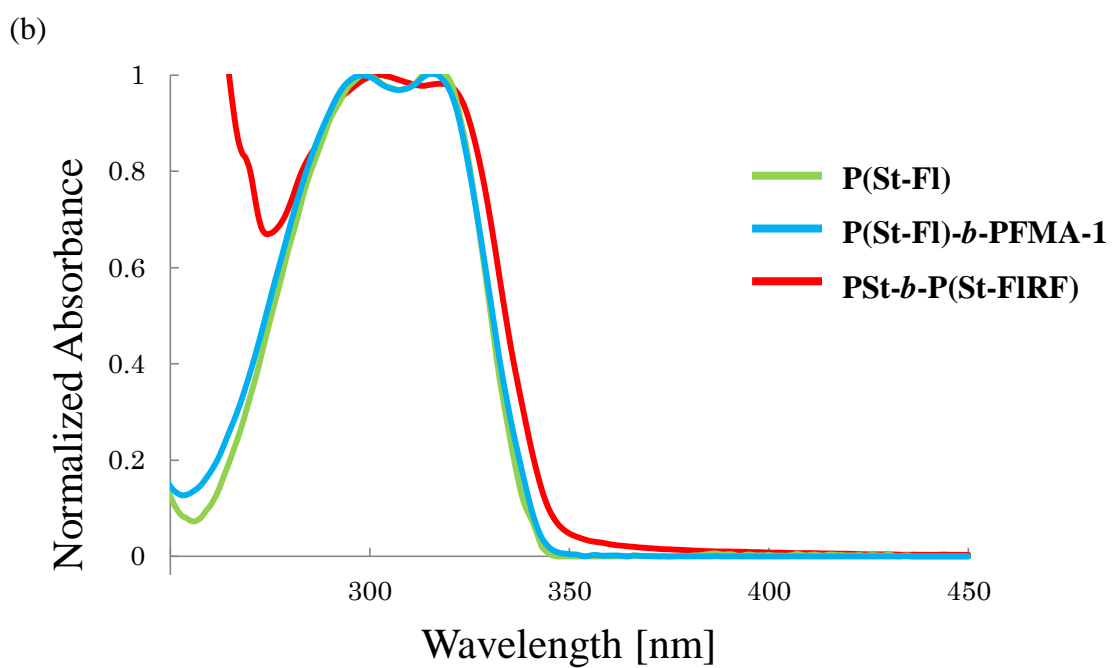
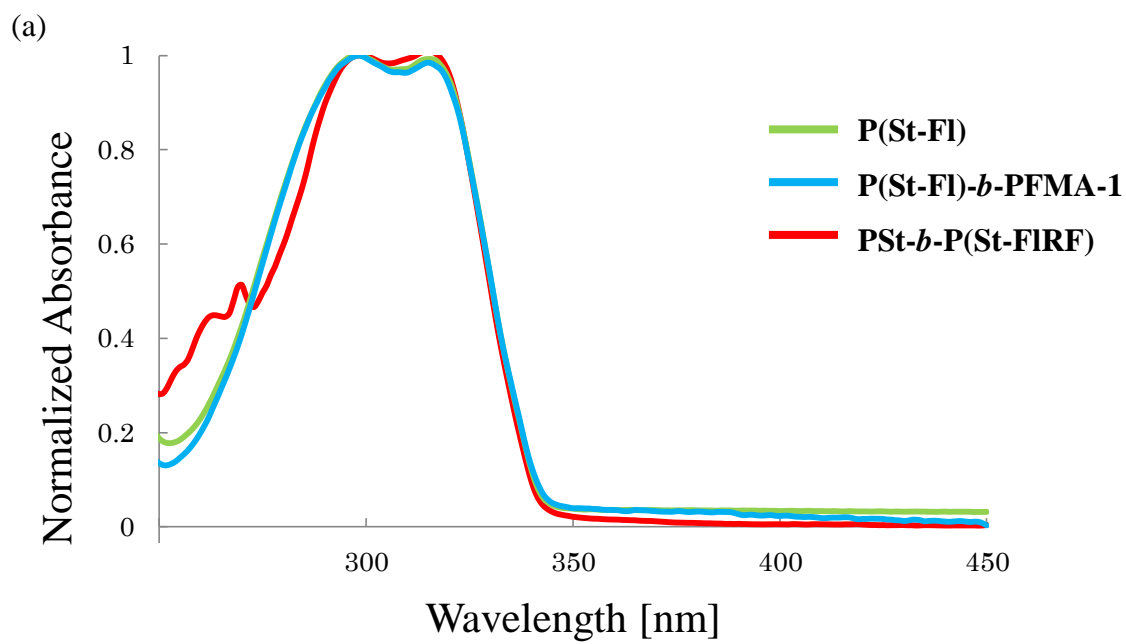


Fig. 3-6-1. Chemical structure of **PFI-co-PFIRF**.



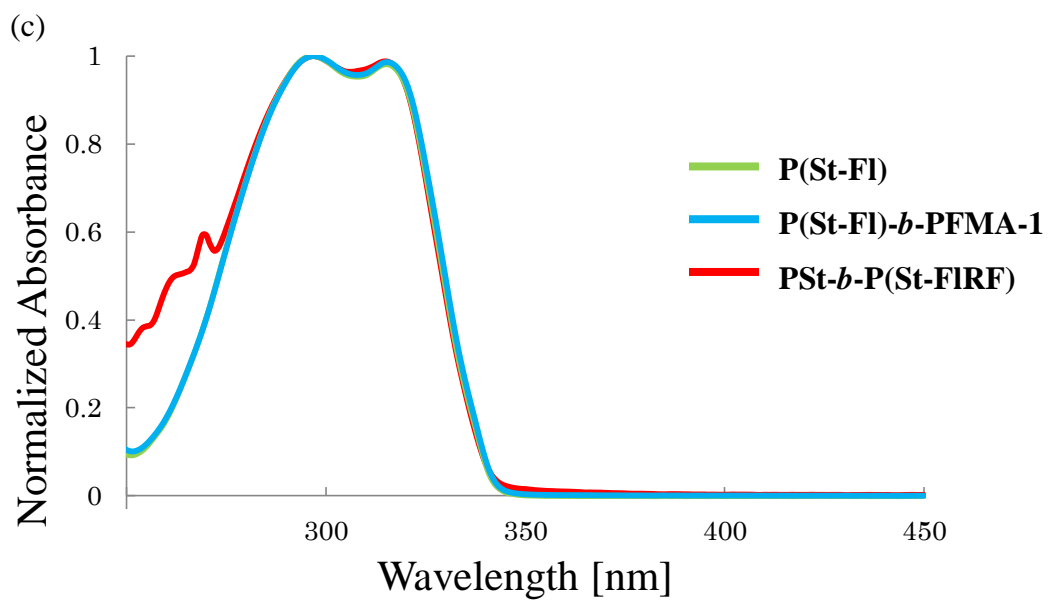
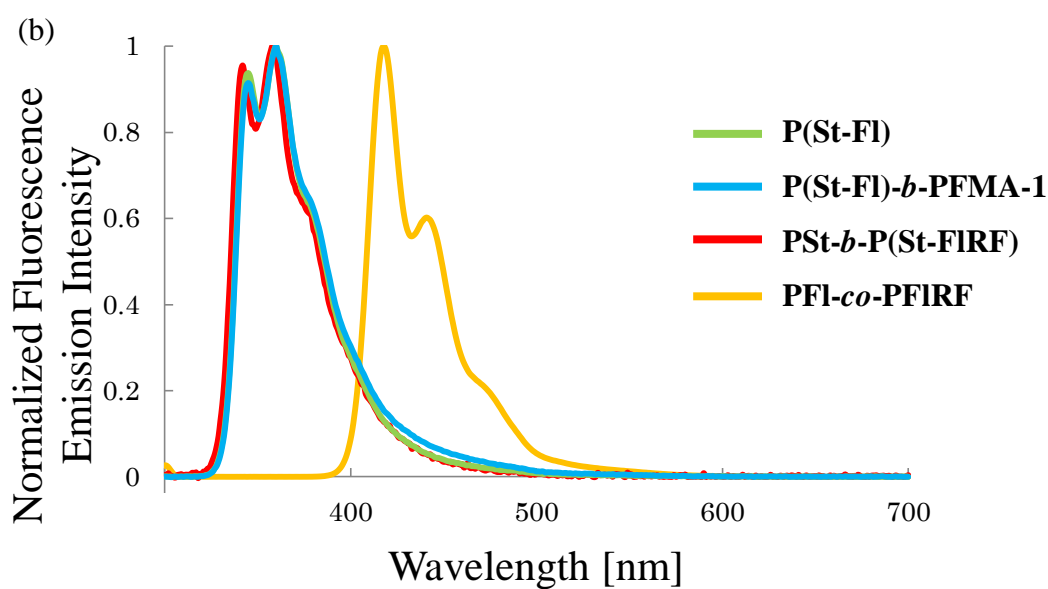
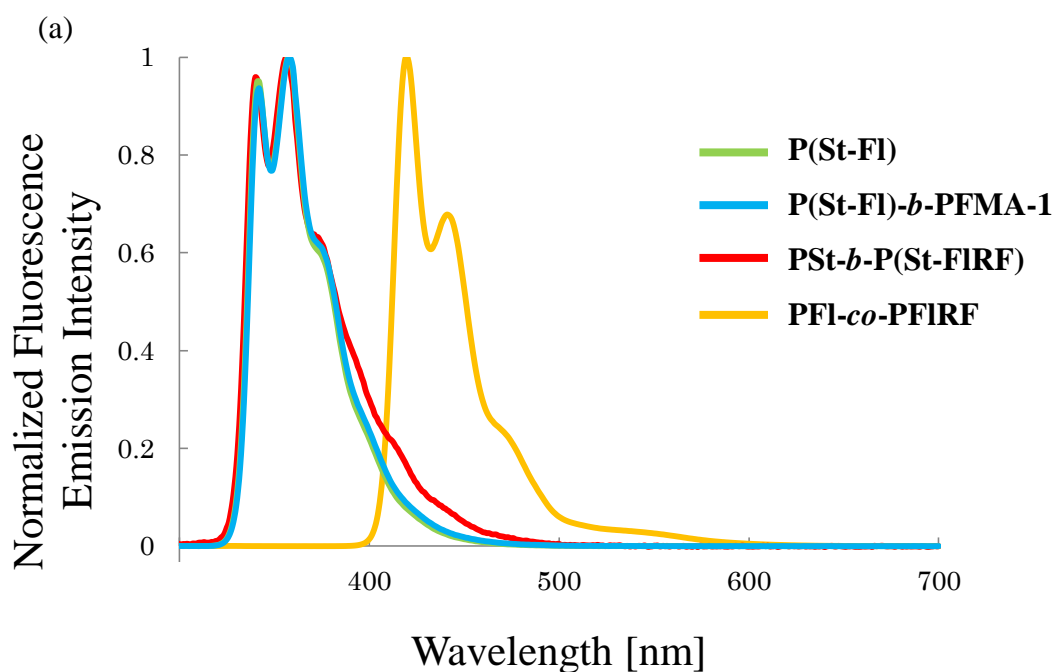


Fig.3-6-2. Absorption spectra of polymers (a) THF solutions (b) CHCl_3 solutions and (c) cyclohexane solutions.

Table 3-6-2. Fluorescence spectra of polymers

Polymer	$Fl\lambda_{max}^{Fl}$			
	THF solution [nm]	CHCl ₃ solution [nm]	cyclohexane solution [nm]	solid [nm]
P(St-Fl)	342, 358	345, 360	342, 358	364, 378
P(St-Fl)-<i>b</i>-PFMA	341, 358	345, 360	341, 357	364, 378
PSt-<i>b</i>-P(St-FIRF)	341, 357	342, 358	340, 356	392, 408
PF-co-(PF-RF)	420, 441	418, 442	-	452, 540



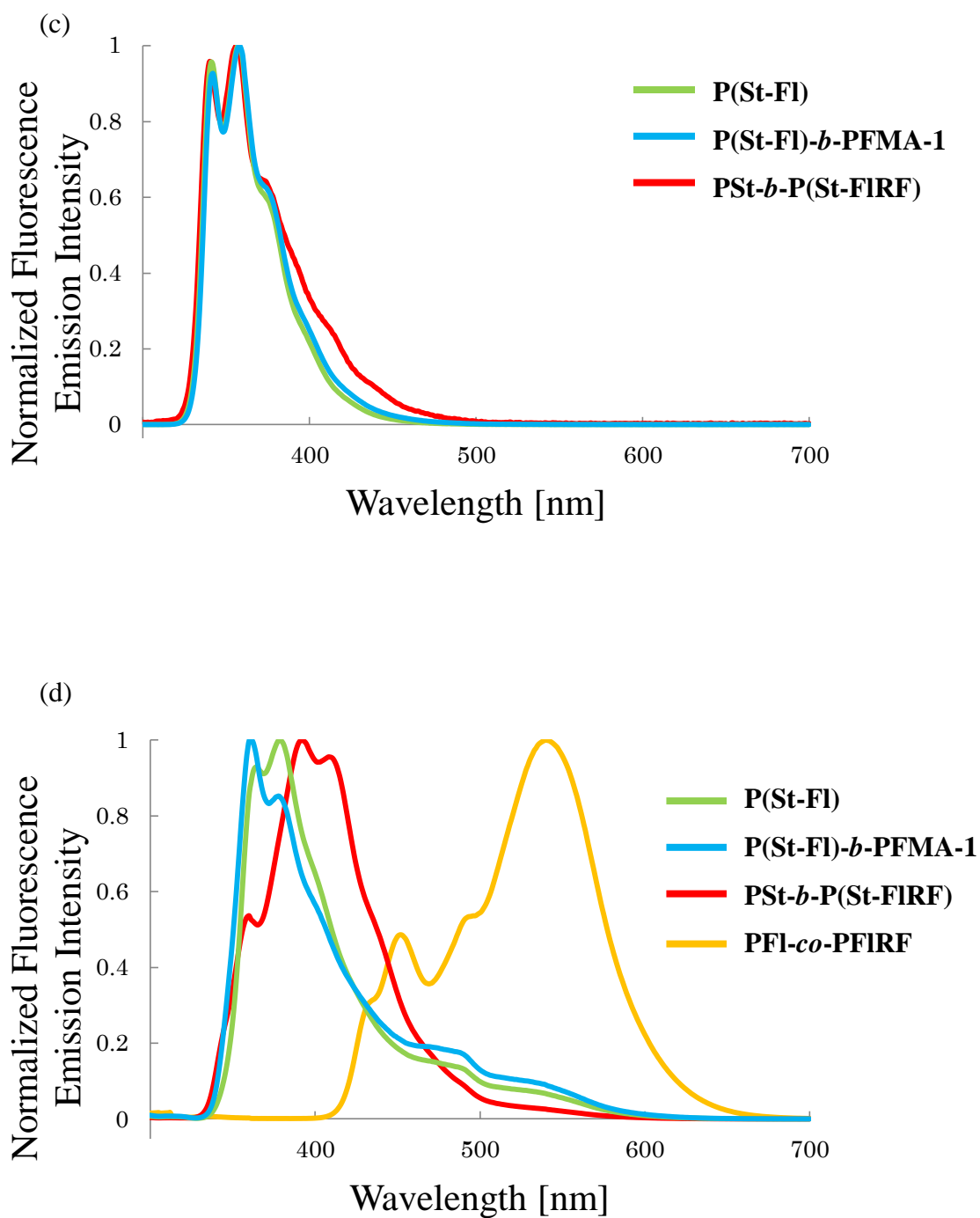
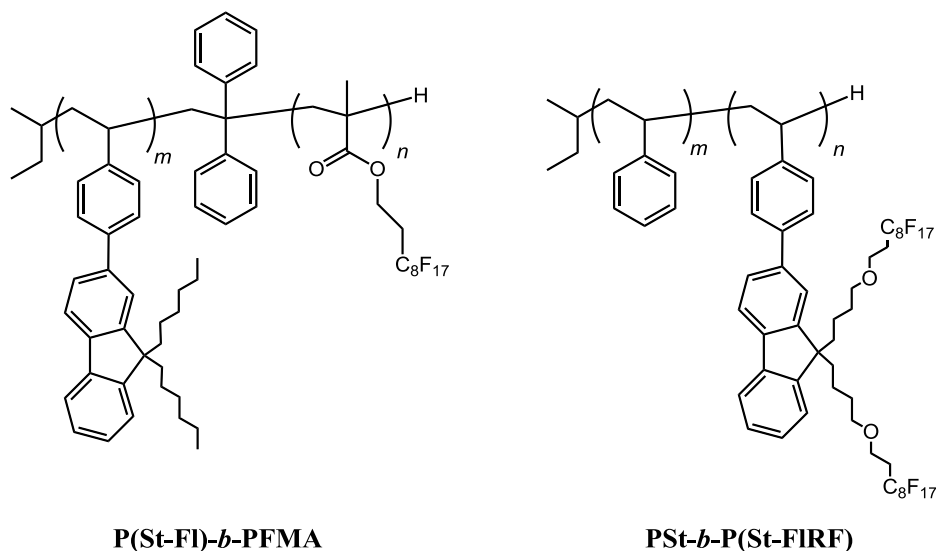


Fig.3-6-3. Fluorescence spectra of polymers (a) THF solutions (b) CHCl_3 solutions (c) cyclohexane solutions and (d) solid state.

第4章 総括

本研究では、フルオレン骨格を有するスチレン誘導体**St-FI**とRf基を有する2-パーフルオロオクチルエチル (**FMA**)から構成されるブロック共重合体**P(St-FI)-*b*-PFMA**及びスチレンとRf基を導入したフルオレンユニットを有するスチレン誘導体から構成されるブロック共重合体(**PSt-*b*-P(St-FIRF)**)をリビングアニオン重合より合成した。得られた**P(St-FI)-*b*-PFMA**は、一次構造の明確なポリマーであった。



ポリマーフィルムの表面構造解析では、**P(St-FI)-*b*-PFMA**のみ *n*-dodecane 滴下による接触角の経時変化が観察され、**P(St-FI)**セグメントのヘキシル基がフィルム表面に再構築することが示唆された。更に、*n*-dodecane 浸漬処理における外部環境応答性の結果から、**P(St-FI)-*b*-PFMA**フィルムは、*n*-dodecane 浸漬処理と熱アニール処理を交互に行うことにより、**St-FI**セグメント、**FMA**セグメントが繰り返し表面に濃縮することが確認された。

生成ポリマーの大きな特徴である光物理特性として、**P(St-FI)**ホモポリマー、**P(St-FI)-*b*-PFMA**、**PSt-*b*-P(St-FIRF)**、**PF1-*co*-PFIRF**を用いて、紫外-可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル測定を行った。これによりポリマーの主鎖構造、及びRf基セグメントの導入位置が蛍光発光に及ぼす影響を検討した。その結果、**P(St-FI)-*b*-PFMA**のピーク波長は、紫外-可視吸収スペクトル、蛍光スペクトルともに**P(St-FI)**ホモポリマーとピーク波長の挙動が類似した。このことから、Rf基を**FMA**セグメント用いて導入したことによる影響は表れなかった。一方、**PSt-*b*-P(St-FIRF)**は、固体蛍光スペクトルにおいて**P(St-FI)**ホモポリマー、**P(St-FI)-*b*-PFMA**と比較し長波長側にスペクトルが観察された。このことから、Rf基が導入される位置によりフルオレンのスタッキングに影響を及ぼすことが示唆された。

参考文献

- (1) Freek J. M. Hoeben, Pascal Jonkheijm, E. W. Meijer, Albertus P. H. J. Schenning, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491-1546.
- (2) V. N. Bliznyuk, S. A. Carter, J. C. Scott, G. Klarner, R. D. Miller D. C. Miller, *Macromolecules* **1999**, *32*, 261-269.
- (3) Leni Akcelrud *Prog. Polym. Sci.* **2003** *28* 875-962.
- (4) M.R. Andersson, G. Yub, A.J. Heeger *Synthetic Metals* **1997**, *85*, 1275-1276.
- (5) Maxime Ranger, Dany Rondeau Mario Leclerc *Macromolecules* **1997**, *30*, 7686-7691.
- (6) Mattis Koeber,; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13695-13702.
- (7) Bin Liu, Wang-Lin Yee-Hing Lai, Wei Huang *Chem, Mater* **2001**, *13*, 1984-1991.
- (8) Hong-Cheu Lin.; et al. *Polymer* **2010**, *51*, 6182-6192.
- (9) M. Aguiar, B. Hu, F. E. Karasz L. Akcelrud *Macromolecules* **1996**, *29*, 3161-3166.
- (10) G. Hadziioannou,; et al. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1543-1548.
- (11) Marc Behl, Rudolf Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 21633-1643.
- (12) Kenji Sugiyama Akira Hirao Jung-Ching Hsu, Yi-Chih Tung, Wen-Chang Chen *Macromolecules* **2009**, *42*, 4053-4062.
- (13) H.Kameshima, N. Nemoto, T. Endo, *J Polym Sci Part A : Polym Chem*, **2001**, *39*, 3143-3150.
- (14) Georgia E. McCluskey, Scott E. Watkins, Andrew B. Holmes, Christopher K. Ober, Jin-Kyun Lee, Wallace W. H. Wong *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 5291.
- (15) K. Ober,; et al. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1195-1198 .
- (16) 深津亜里紗, 杉山賢次, 法政大学卒業論文, **2012**.
- (17) G. E. Molau, *Block Polymers*, **1970**, Plenum Press, New York.

- (18) Lei Li, Taichi Nemoto, Kenji Sugiyama, Hideaki Yokoyama, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4746-4755.
- (19) H. Yokoyama, K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, K. Sugiyama, A. Hirao, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 939-945.
- (20) K. Sugiyama, H. Yokoyama, A. Hirao, *Japanese Journal of Polymer Science and Technology*, **2007**, *64*, 665-675.
- (21) 佐藤友紀, 杉山賢次, 法政大学修士論文, **2011**.