

# 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

---

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

55

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2014-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00010444>

# 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

中世隆三

Ryuzo NAKASE

指導教員 杉山賢次

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻修士課程

The diblock copolymer composed of styrene derivative bearing with fluorene unit and 2-(perfluorooctyl)ethyl methacrylate (**P(St-FI)-b-PFMA**) was precisely synthesized by sequential living anionic polymerization. In addition, diblock copolymer composed of styrene and styrene derivative bearing with perfluoroalkyl-containing fluorene unit (**PSt-b-P(St-FIRF)**) was also prepared. Contact angle and XPS profiles indicated that surface reconstruction of **P(St-FI)-b-PFMA** film was rapidly occurred during contact angle measurement with *n*-dodecane droplet. Both copolymers exhibited similar UV absorption and fluorescence emission properties in THF solution. Interesting, fluorescence spectra of **PSt-b-P(St-FIRF)** in solid state was observed to be red-shifted by comparing with **P(St-FI)-b-PFMA** due to Rf group of **St-FIRF** segment.

**Key Words** : living anionic polymerization, block copolymer, conjugated polymer, fluoropolymer

## 1. 緒言

現在、ディスプレイ分野や照明分野への展開として有機 EL に注目が集まっている。特に高分子材料を用いた有機 EL はフレキシブルな材料として、印刷工程を利用した生産が可能になると期待されている。中でも高い蛍光収率と青色発光をするポリフルオレンは、次世代有機 EL 材料としての応用へ向け注目が集まっている。特に、フルオレンの 9 位に官能基等を導入することにより合成された、フルオレン誘導体のポリマーと物性評価は、幅広い研究が行われている。近年では、フルオレンにパーフルオロアルキル基(Rf 基)を導入した直鎖型ポリフルオレンの合成が行われ、Rf 基による選択溶媒性の利用やフルオレンの物性評価の研究が行われている。ところが、直鎖型フルオレンはカップリング反応を行うため、分子量分布が広く、計算値通りのポリマーを得ることが難しい欠点がある。そこで本研究室では過去に、フルオレン骨格を有するスチレン誘導体 **St-FI** モノマーを合成し、リビングアニオン重合法により分子量や分子量分布が制御された、側鎖型ポリフルオレンの合成に成功している<sup>[1]</sup>。これらのことをふまえて本研究では、**St-FI** と Rf 基を有する 2-(perfluorooctyl)ethyl methacrylate (**FMA**) で構成されるブロック共重合体(**P(St-FI)-b-PFMA**)をリビングア

ニオン重合法により合成し、側鎖型のポリフルオレンにおける含 Rf 基セグメントの影響を検討する。更に Rf 基がフルオレンの 9 位に導入された (**St-FIRF**) とスチレンのブロック共重合体との比較により、Rf 基導入位置の違いによる表面構造解析や光物理特性の検討を行う。

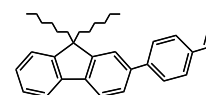


Fig.1. Chemical structure of **St-FI**.

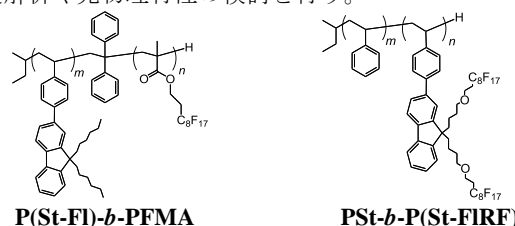


Fig.2. Chemical structures of polymers.

## 2. 実験

### 2.1. **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** を通算収率 50% で得た。

### 2.2. **P(St-FI)-b-PFMA** の合成

高真空下、THF 中、-78 °C で *s*-BuLi を開始剤とし LiCl 存在下、**St-FI**、**FMA** の順にモノマーを添加して重合反応を行った。得られたポリマーは THF/MeOH による沈

殿操作の後、toluene-MeOH による分別沈殿を繰り返し、benzene 溶液から凍結乾燥によって精製した。結果を Table 1 に示す。

Table 1. Characterization of P(St-FI)-b-PFMA

St-FI	$M_n \times 10^{-3}$ (unit) <sup>a)</sup>		$M_w/M_n$ <sup>b)</sup>	PFMA
	FMA	total		wt% <sup>a)</sup>
16.6(38)	8.52(16)	25.1	1.06	34

a) Determined by <sup>1</sup>H-NMR. b) Determined by GPC.

## 2.3. 製膜

得られたポリマーは 3 wt% THF 溶液から溶媒キャスト法によりカバーガラス上に製膜した。製膜後、一晚風乾したのち、真空下、100 °C で 1 h アニール処理した。ポリマーフィルムは、水及び *n*-dodecane を用いた接触角測定、XPS 測定により表面構造解析を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 表面構造解析

接触角及び XPS を用いたフィルム表面構造解析の結果を Table 2 にまとめた。ポリマーフィルム P(St-FI)-b-PFMA は、高い撥水、撥油性を示した。P(St-FI) ホモポリマーのフィルムが *n*-dodecane に濡れた状態であることから、FMA セグメントを導入した影響が予想通り現れた。フィルム最表面(2.6 nm)に存在する F atomic% は、計算値と比較して 3.3 倍と高い値を示すことからフッ素セグメントの表面濃縮が確認された。更に F atomic% は、PFMA ホモポリマー(計算値)と近い値を示していることから、フィルム最表面が PFMA セグメントで覆われていることが示された。

Table 2. Surface characterization of polymers

Polymer film	Contact angle [deg]		Atomic% (F/C) <sup>a)</sup>
	water	<i>n</i> -dodecane	
P(St-FI)-b-PFMA	120	74.6	50.1 / 42.5
P(St-FI) <sup>b)</sup>	101	N/D <sup>c)</sup>	-
bulk <sup>d)</sup>	-	-	15.1 / 83.1
PFMA <sup>d)</sup>	-	-	52.2 / 43.3

a) Observed at 2.6 nm depth. b)  $M_n = 9.00 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.24$ .

c) Not detectable. d) Calculated by atomic composition.

しかし、P(St-FI)-b-PFMA 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、しだいに接触角が 74.6° から 43.1° へ減少する経時変化を起こした(Fig.3)。XPS の測定結果から、フィルム最表面は撥油成分である PFMA セグメントで覆われているため、フィルム表面が *n*-dodecane の滴下により再構築が起きていることが考えられる。一方、PSt-*b*-P(St-FIRF) フィルムにおける *n*-dodecane の接触角測定では、経時変化が起こらなかった。

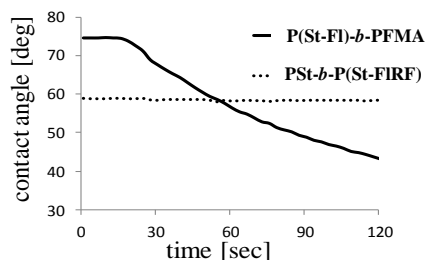


Fig.3. Contact angle of *n*-dodecane droplet.

このことから、P(St-FI)-b-PFMA フィルムの経時変化は P(St-FI)セグメントのヘキシル基が親油性であるため *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ことが示唆された。

### 3.2. UV-Vis、蛍光スペクトル測定

UV-Vis 及び蛍光スペクトル測定の結果を Table 3 にまとめた。各ポリマーを THF に溶解させて行った UV-Vis 測定は P(St-FI)、P(St-FI)-b-PFMA、PSt-*b*-P(St-FIRF)いずれの場合も 298 nm 及び 315 nm に吸収が観測された。THF 溶液の蛍光スペクトル測定(ex = 270 nm)も P(St-FI)と近い 341 nm 及び 358 nm 付近に蛍光が観測され、ブロック共重合体におけるフルオレン由来の波長変化に影響はなかった。

Table 3. Photophysical properties of polymers

Polymer	UV-Vis $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ <sup>a)</sup> solution [nm]	Fl $\lambda_{\text{max}}^{\text{Fl}}$ <sup>b) c)</sup> solution [nm]	Fl $\lambda_{\text{max}}^{\text{Fl}}$ <sup>b)</sup> solid [nm]
P(St-FI)	298, 315	341, 358	364, 378
P(St-FI)-b-PFMA	298, 315	341, 358	360, 378
PSt- <i>b</i> -P(St-FIRF)	298, 315	340, 357	392, 408

a) conc. =  $7 \times 10^{-7}$  mol/L. b) Excitation wavelength at 270 nm. c) conc. =  $6 \times 10^{-7}$  mol/L.

一方、固体状態の測定において、PSt-*b*-P(St-FIRF)の蛍光スペクトルが長波長側にシフトした。この結果は、St-FIRF セグメントの Rf 基がフルオレンの 9 位に導入されているため、Rf 基同士の高い凝集性が影響しやすく、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。この結果から、Rf 基を有したフルオレン骨格が蛍光波長に影響を及ぼすことが示唆された。一方、Rf 基の導入に FMA セグメントを用いたブロック共重合体は、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。

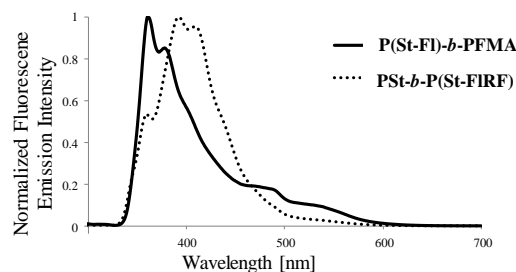


Fig.4. Fluorescence spectra of polymers.

## 4. 結言

リビングアニオン重合法により、分子量、分子量分布の制御されたブロック共重合体 P(St-FI)-b-PFMA の合成に成功した。得られたポリマーフィルムは高い撥水・撥油性を示したが、*n*-dodecane 滴下時には接触角の値が減少する経時変化を示し、フィルム表面が再構築を起こすことが示唆された。また、固体状態における蛍光スペクトル測定において、P(St-FI)-b-PFMA、PSt-*b*-P(St-FIRF) で異なるピーク波長を示した。このことから、Rf 基によるフルオレンユニットの骨格の違いが蛍光スペクトルに影響を及ぼすことが示唆された。

### 参考文献

[1] Sugiyama, K.; et al. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4053-4062