法政大学学術機関リポジトリ
HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-09-01

クマリン基を用いた含フッ素ポリマーフィルム表面における分子運動性の制御

OWAKI, Yoshiko / 大脇, 由子

(開始ページ / Start Page)
1
(終了ページ / End Page)
106
(発行年 / Year)
2015-03-24
(学位授与年月日 / Date of Granted)
2015-03-24
(学位名 / Degree Name)
修士(理工学)
(学位授与機関 / Degree Grantor)
法政大学 (Hosei University)

2014 年度　修士論文

クマリン基を用いた含フッ素ポリマーフィルム表面における分子運動性の制御

CONTROL OF POLYMER CHAIN MOBIRITY AT FLUOROPOLYMER FILM SURFACE WITH COUMARIN GROUP

指導教員　杉山賢次　教授

法政大学大学院　理工学研究科

応用化学専攻　修士課程

13R2110

オオワキ　ヨシコ
大脇　由子

目次

第 1 章　序論

1.1. 含フッ素ポリマー..... 1

1.2. 鎖末端にパーフルオロアルキル基を含むポリマーの表面特性..... 3

1.3. 鎖末端にパーフルオロアルキル基を含むポリマーの合成..... 5

1.4. ポリマーフィルムの表面特性..... 8

1.5. クマリン基の可逆的光二量化反応..... 12

1.6. 本研究の目的..... 17

第 2 章　末端官能基化ポリマーの分子設計

2.1. はじめに..... 19

2.2. 実験..... 23

2.3. 末端官能基化試薬の合成..... 27

2.4. 末端官能基化ポリマーの合成..... 44

2.5. まとめ..... 65

第 3 章　末端にクマリン基と Rf 基を同時に有するポリマーのフィルム表面構造解析

3.1. はじめに..... 66

3.2. 実験..... 68

3.3. クマリン基の光二量化反応における反応率..... 71

3.4. クマリン基の光二量化反応における反応場..... 75

3.5. ポリマーフィルムの表面構造解析..... 79

3.6. dodecane 浸漬処理によるフィルム表面の再構築..... 86

3.7. まとめ..... 90

第 4 章　クマリン基の可逆的光応答性を利用したフィルム表面における分子運

動性の制御

4.1. はじめに..... 92

4.2. 実験..... 94

4.3. 可逆的光応答性ポリマーフィルムの表面構造解析..... 96

4.4. まとめ..... 102

第 5 章　総括..... 103

参考文献.....105

第 1 章

序論

1.1. 含フッ素ポリマー

1938 年、Plunkett らにより、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)が初めて合成されて以来、含フッ素ポリマーはその特異な性質を活かし様々な工業材料として利用されてきた。最も一般的には、安定な C-F 結合による優れた耐熱性、耐薬品性を生かしたフッ素樹脂やゴムとしての利用があげられる。また、低分子間力による撥水・撥油性や非粘着性といった表面特性を利用して衣服の撥水・撥油処理、フライパン等の非粘着加工等にも利用されている。さらに低屈折率、低誘電率を示すことから光学材料、電気材料としても用いられている。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・撥油性を活かした材料に関しては、必ずしもフッ素含有率が高くある必要はないため、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く、剛直棒状な形態と Rf 基どうしの配向性を持つため、他成分と分離し材料表面に濃縮する性質がある。これより、Rf 基を有する材料表面は撥水・撥油性を示すことから、表面改質剤としての応用も期待されている。

Rf 基を有するポリマーは大きく 2 つに分けられている。ひとつは側鎖に Rf 基を有するポリメタクリル酸エステル類やポリスチレンがラジカル重合法[1, 2]

やアニオン重合法[3,4]によって合成され、ポリマーフィルムの表面構造解析、撥水・撥油性の評価が行われている。ふたつめは、ポリマー鎖末端に Rf 基を有する末端 Rf 基化ポリマーである[5]。末端 Rf 基化ポリマーは、フッ素含有率が低いにも関わらずポリマーフィルム表面は含フッ素ポリマー特有の撥水・撥油性を示し、フィルム表面の元素分析においてポリマーの原子組成よりも高濃度のフッ素原子が観察されている。これは、低表面自由エネルギー成分である Rf 基がフィルム表面に濃縮することでフィルム表面のみを改質することを示している。また、Rf 基を含むセグメントは低溶解性であるが末端 Rf 基化ポリマーは Rf 基の体積分率の低さから、溶解性は主鎖ポリマーに依存する。そのため、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多くはないが、高い溶解性に加え、側鎖に Rf 基を有するポリマーと同等の高い撥水・撥油性を示すことから、注目を集めている。

1.2. 鎖末端にパーフルオロアルキル基を含むポリマーの表面特性

末端 Rf 基化ポリマーフィルムの表面構造解析では、興味深い結果が得られている。鎖末端に Rf 基を有する Polystyrene(PS)フィルム表面の接触角測定、及び XPS 測定では、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材料表面で濃縮し、疎水的な表面が形成されることが報告されている[6]。例えば分子量 10,000 の PS 末端に 1 つの C_8F_{17} 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 にほぼ匹敵する表面特性を示すことが明らかとなっている[7]。

さらに複数個の Rf 基を鎖末端に導入した PS が合成され、そのフィルム表面の構造解析により、鎖末端に導入された Rf 基の数が物性や機能に及ぼす影響が明確に示された[8]。**Figure 1.1** に示した図は、Rf 基の末端導入数に対するフィルム最表面のフッ素原子の割合（左図）、及び dodecane の接触角（右図）をプロットしたものである。また図中に示した**(a)**, **(b)**, **(c)**はそれぞれ Rf 基の導入形式が異なっており、Rf 基近傍の分子運動性が異なる。左図より、わずか 4～8 個の導入により Rf 基の表面濃縮は飽和していることがわかる。ただし、分子運動性の劣る**(c)**のように主鎖の間の結合様式がベンジルエステル型の場合は、Rf 基で表面がほぼ覆われるためには、16 個の導入が必要である。同様に、dodecane の接触角の値も末端導入数に応じて上昇し、**(a)**の場合は 8 個、**(b)**、**(c)**の場合は 16 個の導入で接触角の値は 55° 付近で一定の値を示し、撥油性が観察されている。

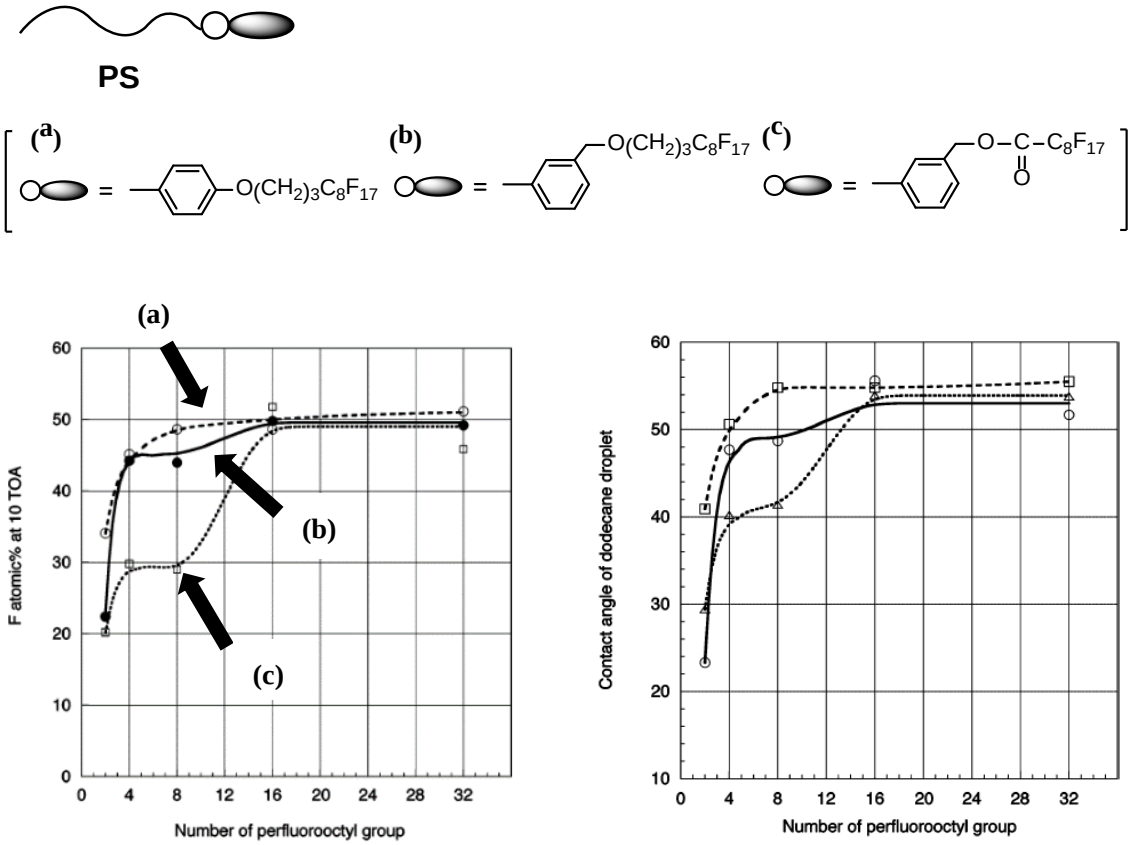


Figure 1.1. Fluorine atoms ratio and contact angle of the outermost surface of polystyrene films depending on the number of introduced Rf groups and structures.

1.3. 鎖末端にパーフルオロアルキル基を含むポリマーの合成

ポリマー鎖末端への Rf 基の導入法として、開始剤法、停止剤法、官能基変換法の 3 つが挙げられる。

開始剤法は Rf 基を含む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アクリル酸のラジカル重合[9] 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(**Figure 1.2.**)[10-12]。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。

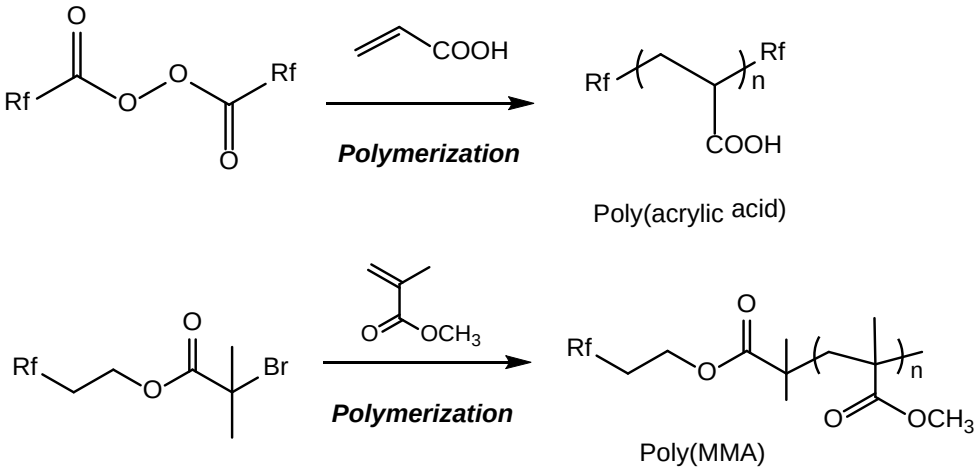


Figure 1.2. End-fluorinated polymers obtained by radical polymerization with Rf-containing initiator.

一方、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、停止末端に Rf 基を導入する方法である。例えば、C_6F_{13} 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って鎖末端に C_6F_{13} 基を有するポリマーが合成されている[13]。さらに、C_4F_9 基や C_8F_{17} 基を有するハロゲン化アルキ

ルとリビングポリマーを反応させることで、炭化水素系ポリマーに加えて、ポリメタクリル酸エステル鎖末端への Rf 基の定量的な導入が報告されている(**Figure 1.3.**)[14]。

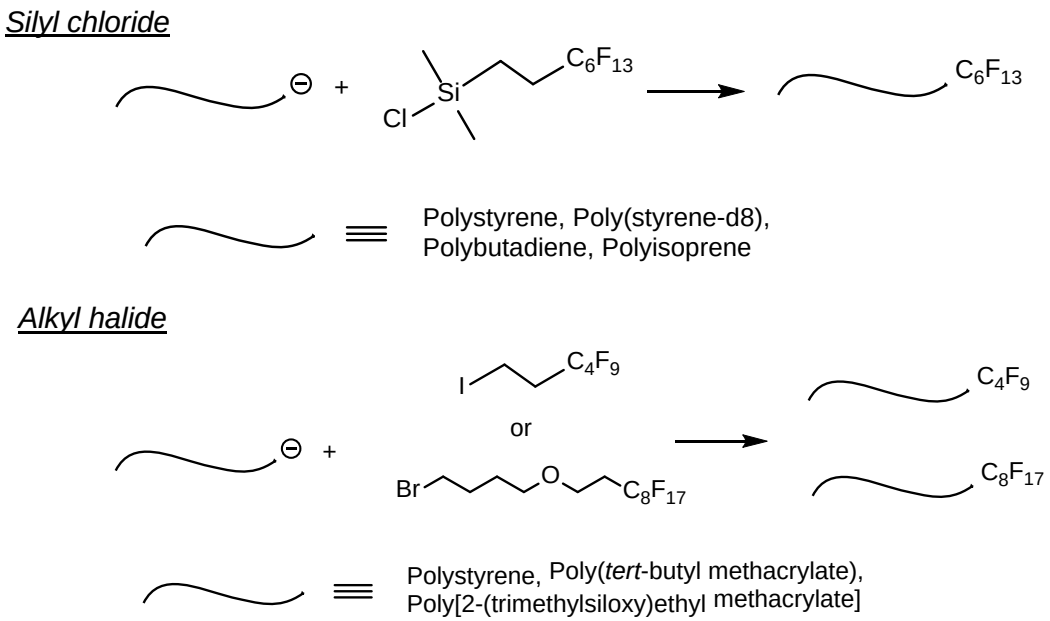


Figure 1.3. Synthesis of end-fluorinated polymers obtained by termination.

官能基変換法はポリマー鎖末端に導入された反応点を化学修飾することによって Rf 基を導入する方法である。Polystyrene、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の鎖末端に導入されたヒドロキシ基を反応点とし、C_8F_{17} 基を含む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(**Figure 1.4.**)[15]。さらに末端に導入できる官能基の個数は、合成上の困難から通常は 1 つに限られている。しかしながら、平尾らが開発した繰り返し法[16]により、現在までに C_8F_{17} 基の個数は、2 -32 個まで導入することが可能となった(**Figure 1.5.**)[8]。

このような各種の方法で、末端 Rf 基化ポリマーが合成されており、前節で述べたような末端 Rf 基化ポリマーフィルムの表面構造解析が行われている。

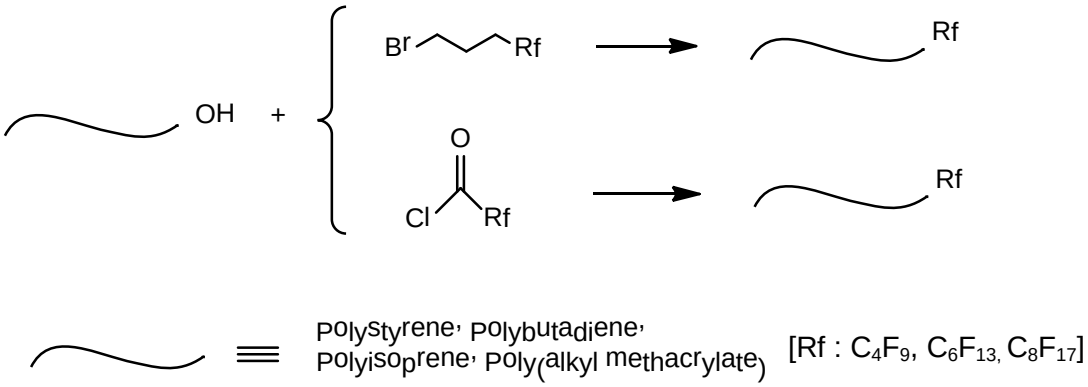


Figure 1.4. Synthesis of end-fluorinated polymers by end functionalization reactions.

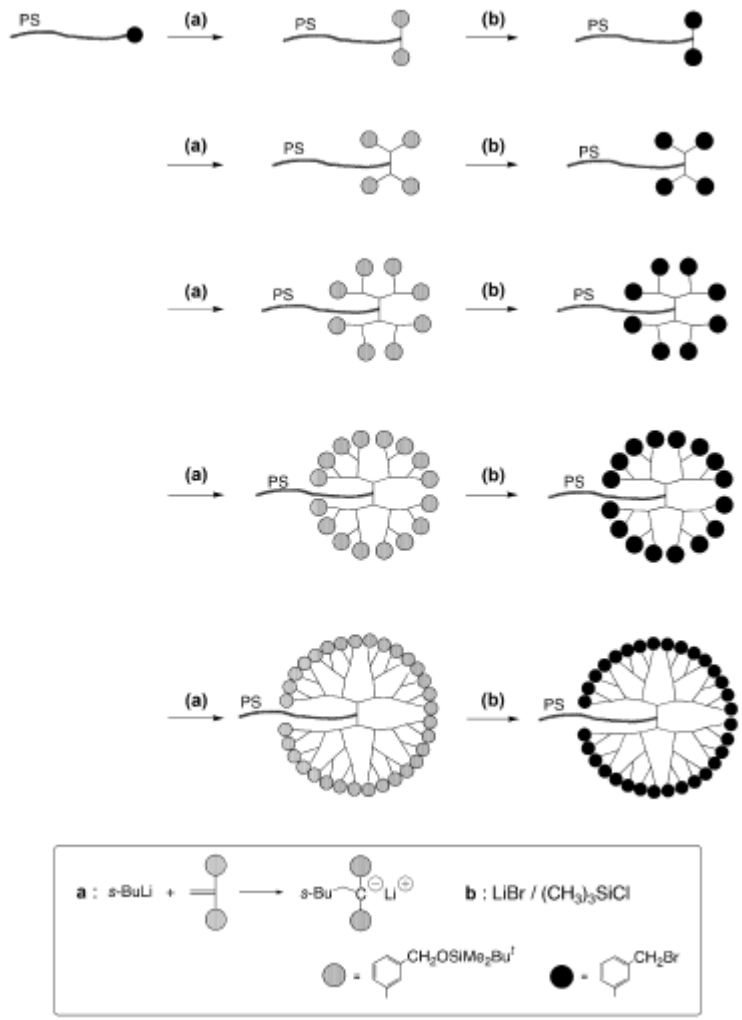


Figure 1.5. Synthesis of chain-end functionalized polystyrenes with 2, 4, 8, 16, and 32 benzyl bromide moieties.

1.4. ポリマーフィルムの表面特性

これまで末端 Rf 基化ポリマーの合成法や Rf 基の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 と大きく異なる物性を示すことも知られている。田中らはリビングアニオン重合で合成した単分散度 Polystyrene をフィルム試料とし、走査粘弾性顕微鏡(SVM)及び水平力顕微鏡(LFM)を用いた精密な測定を行い、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 [16-18]。**Figure 1.6** 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 Polystyrene フィルム表面では室温においてさえガラス―ゴム転移状態またはゴム状態であることが分かっている。

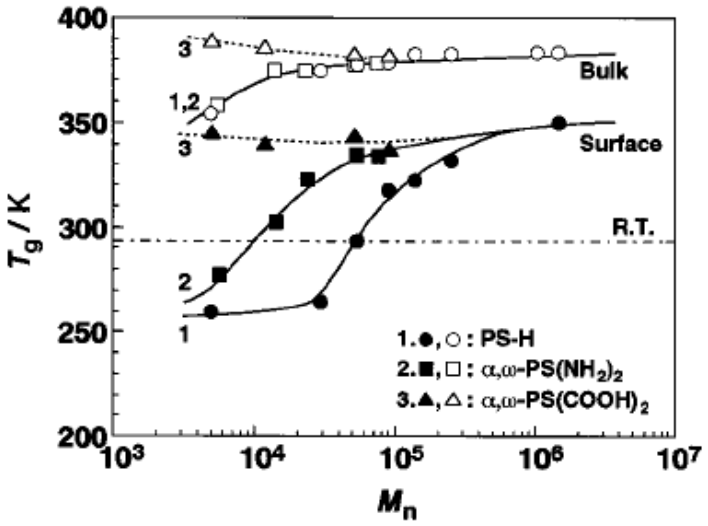


Figure 1.6. M_n dependences of surface and bulk T_g for the polystyrene films with various chain end groups.

リビングアニオン重合によって合成された Polystyrene 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 Polystyrene 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。

さて、本研究室においても、末端 Rf 基化ポリマーをフィルム試料とした場合に、外部環境変化によるポリマーフィルム表面のダイナミックな再構築が起こることを明らかとしている。分子量 10,000 以下の Rf 基化 Polystyrene フィルムをサンプルとし、dodecane を用いた接触角測定を行うと瞬時に接触角の値が低下する。これは、分子量 10,000 以下の Polystyrene では、T_g^s が室温以下となりフィルム表面における分子運動性が高くなることに加え、Polystyrene は親油性であるため、Rf 基がフィルム表面に濃縮していても、dodecane との接触により表面の構造が数 nm オーダーで変化するためであると考えられている。さらに dodecane への浸漬処理を行うとフィルム表面構造変化がより顕著に引き起こされることがわかっている(**Figure 1.7.**)[19]。

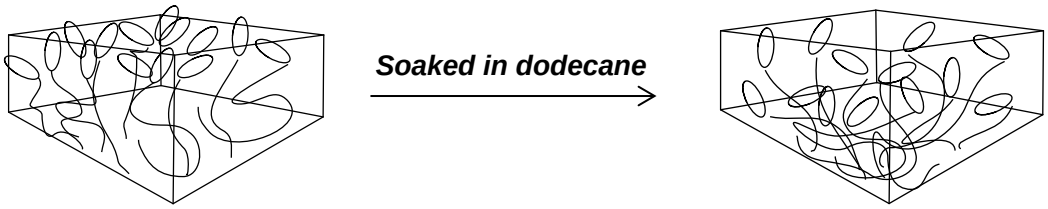


Figure 1.7. Schematic illustration for structural change of the end-fluorinated polymer film surface.

このように含フッ素ポリマーの撥油性の低下は、ポリマーフィルム表面の分子運動性が大きいことが影響している。このため、末端 Rf 基化ポリマーの撥水・撥油性を長時間維持するためには、ポリマーフィルム表面の分子運動性を制御することが重要になる。

そこで本研究室では、フィルム表面の動的変化を抑制することで安定な Rf 基化表面が構築できると考え、架橋基に着目した。Rf 基と架橋基を同時に有するポリマーを合成後、Rf 基の表面濃縮を起こさせる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でポリマーフィルム表面に Rf 基を固定化できると考えた。

実際、シンナモイル基の光二量化反応を用いた含フッ素ポリマーフィルム表面の固定化に成功している[20, 21]。シンナモイル基はπ電子系が付加反応を起こして環を形成し、約 300 nm の UV を照射することで光二量化を示すことが知られている(**Figure 1.8.**)。これらの知見より、シンナモイル基以外の架橋基に興味が持たれる。

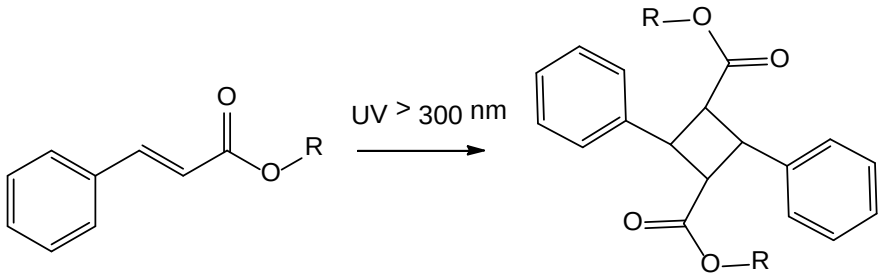


Figure 1.8. Photodimerization of cinnamoyl group.

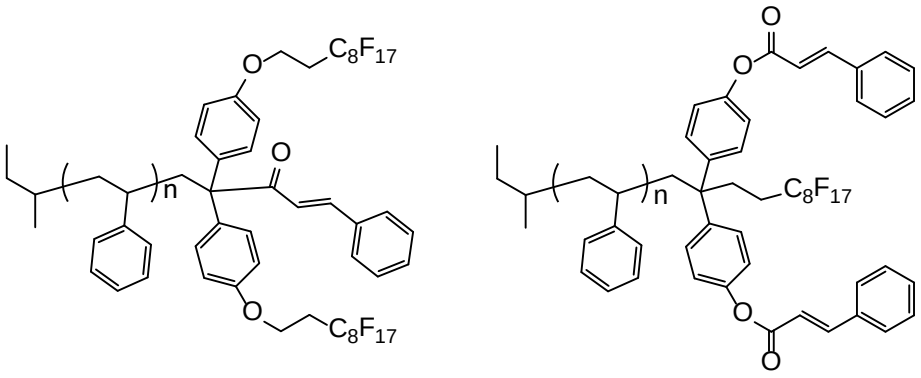


Figure 1.9. Chain-end-functionalized polystyrene with both Rf group and cinnamoyl groups.

1.5.　クマリン基の可逆的光二量化反応

ここで、ポリマー分子間で用いられる架橋基について紹介する。大きく 2 つに分けると、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がある。前者ではエポキシ基やイソシアネート基、アジド基[22, 23]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。後者には光照射によって発生したラジカルにより二量化するベンゾフェノン[24, 25]や、π電子系が付加反応を起こして環を形成するシンナモイル基が挙げられ、これらは二量化反応により架橋する(**Figure 1.10.**)。

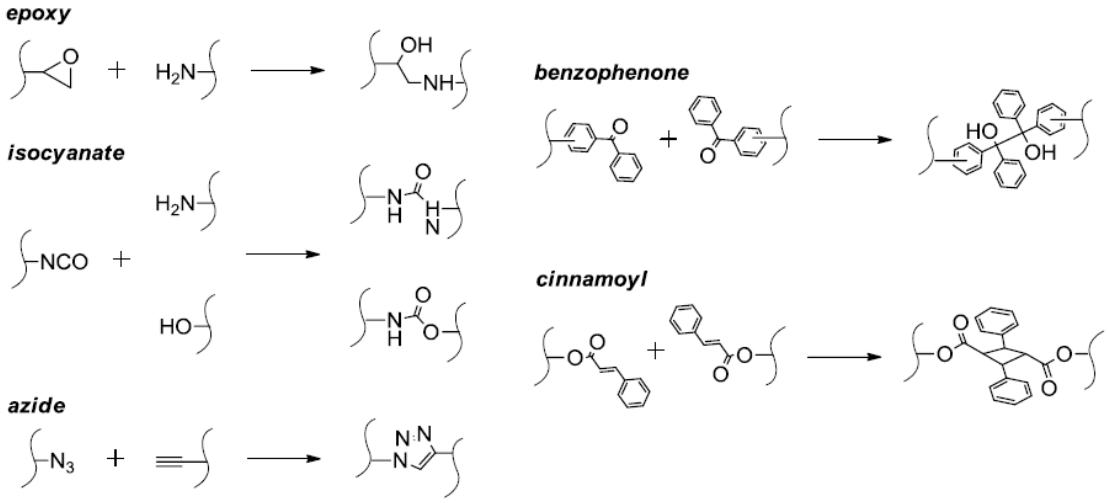


Figure 1.10. The reaction with a crosslinking group.

このように多数の架橋基が存在する中、本研究では撥水・撥油性フィルムの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が可能であると共に、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できる。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ベンゾフェノンでは、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、ベンゾフェノンはラジカル生成後ヒドロキシ基を生じるため、熱架橋基と同様、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。

本研究では、シンナモイル基に変わり、可逆的光二量化反応を示すクマリン基に着目した。クマリン基は熱的、光学的に安定であり、UV(365 nm)照射により光二量化反応を示し、UV(254 nm)照射を行うと光開裂反応が進行することが知られている。また、シンナモイル基と同様、クマリン基も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。さらに、クマリン基は光二量化を起こすと 4 種類の異性体、*syn-head to head, anti-head to head, syn-head to tail, anti-head to tail* が得られることが知られている(**Figure 1.11.**)[26]。加えて、この 4 種類の異性体は溶媒や温度、UV 照射時間等の影響を受け、様々な条件により二量化後の形状が変化するということが報告されている [27]。例えば、ベンゼン溶液中のクマリン誘導体に直接光を照射すると、*syn-head to head* : *anti-head to head* : *syn-head to tail* : *anti-head to tail* = 2.3 : 91.2 : 2.3 : 4.2 となり、多くが *anti-head to head* を示し、他の異性体への転化率は

9%と非常に低い。対照的に、1,2-エタンジオールを溶媒として用いた場合、*syn-head to head* : *anti-head to head* : *syn-head to tail* : *anti-head to tail* =59.0 : 22.0 : 19.0 : 0 となり *syn-head to head* が最も多く、他の異性体への転化率は 39%と高い値を示す。この比率の違いは光照射後の励起状態の多重度が影響していると考えられている。なお、本研究では、クマリン基の二量化によるフィルム表面の分子運動性の制御が目的であるため、どの異性体を示しても撥水・撥油性に大きく影響はないものと考えている。表面特性の詳細は 3 章、4 章で議論する。

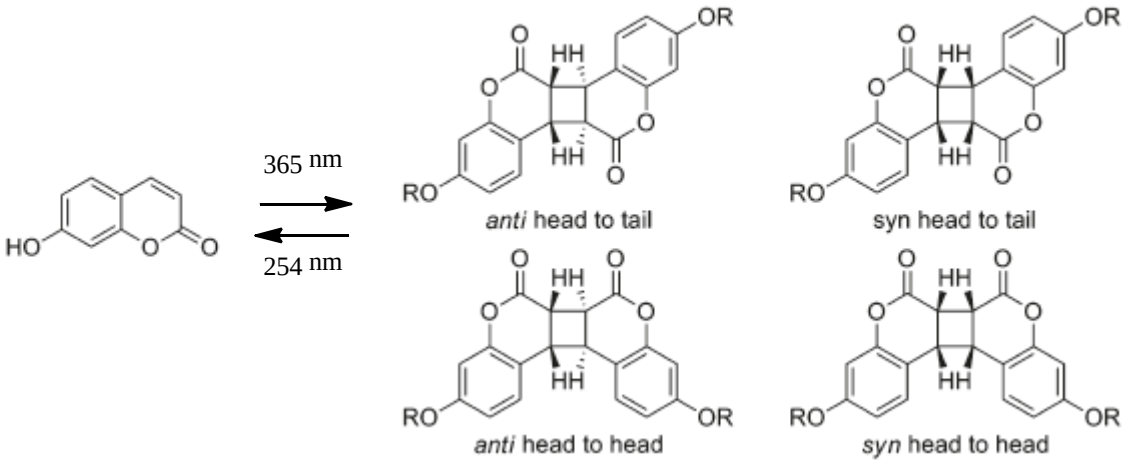


Figure 1.11. Reversible photo induced reaction of coumarin group.

さらに UV(365 nm / 254 nm)それぞれの波長の繰り返し照射を行うと、クマリン基の光二量化率は 40 – 80 %の間を行き来し、これより光二量化、光開裂化が交互に進行することが知られている(**Figure 1.12.**)[28]。

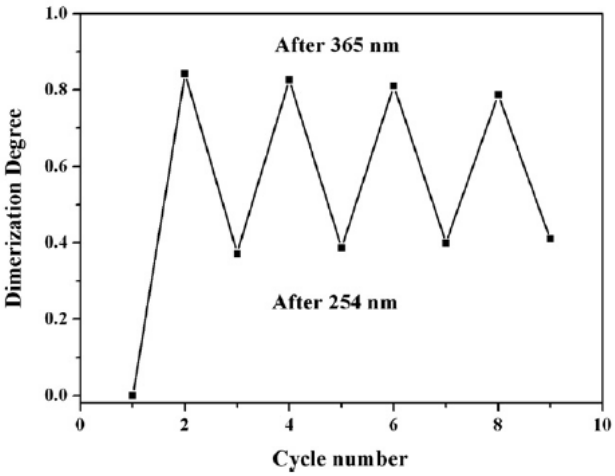


Figure 1.12. Changes in the photodimerization degree with the solution subjected to alternating irradiations at two wavelengths for 60 min.

なお、クマリン基を用いたポリマー鎖間の架橋は以前から盛んに行われており、クマリン基の光架橋反応を用いてコア形成を行ったナノ粒子やナノゲルの合成が報告されている[29]。さらにシリコン基板上へのクマリン基を有する自己組織化単分子膜(self-assembled monolayer ; SAM)の合成が行われている。この SAM では、UV(365 nm)照射後クマリン基の光二量化が起こり、シクロブタン環が形成され、その後 UV(254 nm)を照射することによりシクロブタン環が解離することで、SAM 表面の濡れ性に変化が見られ、さらにこの変化が複数回繰り返し可能である等、フィルム表面の物性を可逆的に変化させることが可能であると報告されている(**Figure 1.13.**)[30]。

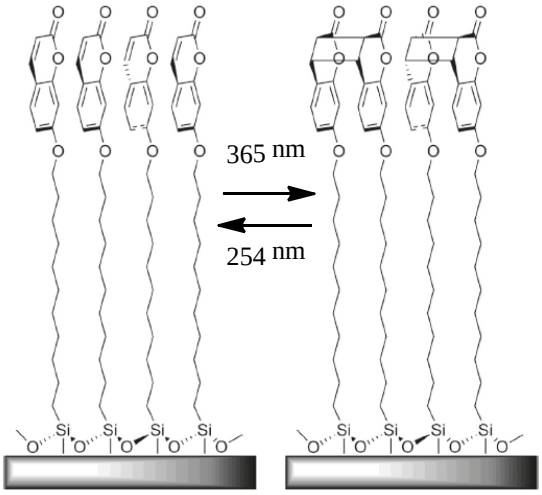


Figure 1.13. Surface modification of silicon wafer with photodimerization reaction of coumarin group.

このように、クマリン基は異なる波長の UV 光を照射することで、ポリマー鎖間の架橋反応及び開裂反応が可能になることから、本研究ではポリマー鎖末端に導入する官能基としてクマリン基を選択した。鎖末端に Rf 基とクマリン基を有するポリマーを合成後、UV(365 nm)を照射して光架橋反応を、UV(254 nm)を照射して光開裂反応を用いることで、ポリマーフィルム表面の分子運動性を制御することが可能になると考えられる。

1.6. 本研究の目的

以上の点を踏まえ、本研究ではリビングアニオン重合と定量的な末端官能基化反応を用い、鎖末端に Rf 基とクマリン基を同時に有するポリスチレンの合成を行う(**Figure 1.14.**)。このポリマーフィルムでは、Rf 基の表面濃縮作用により架橋基となるクマリン基の表面濃縮が期待できる。そして UV 照射(365 nm / 254 nm)によりクマリン基の可逆的光二量化反応を利用することで、可逆的なポリマーフィルム表面の構造制御を目指した(**Figure 1.15.**)。加えて、クマリン基のみを鎖末端に有するポリマーとの比較により、フィルム表面における Rf 基の有無に対するクマリン基の反応性の違いを検討した。

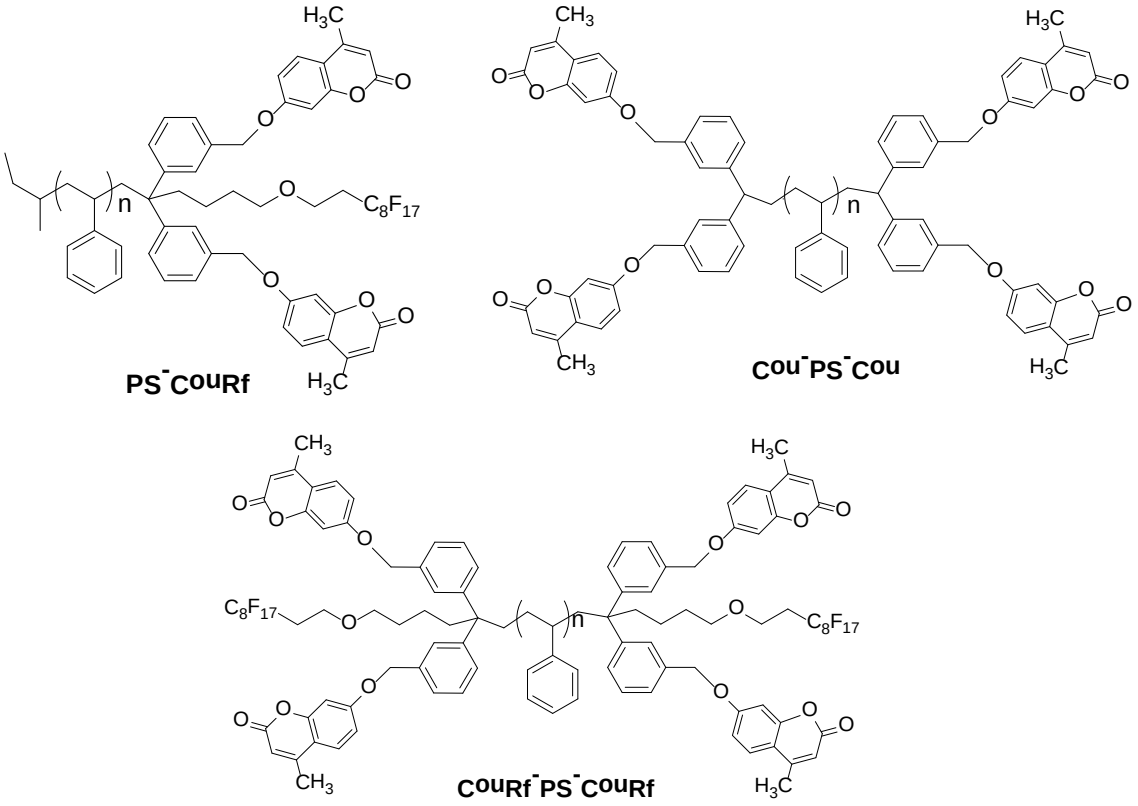


Figure 1.14. Chain-end-functionalized polystyrene with both Rf group and coumarin groups.

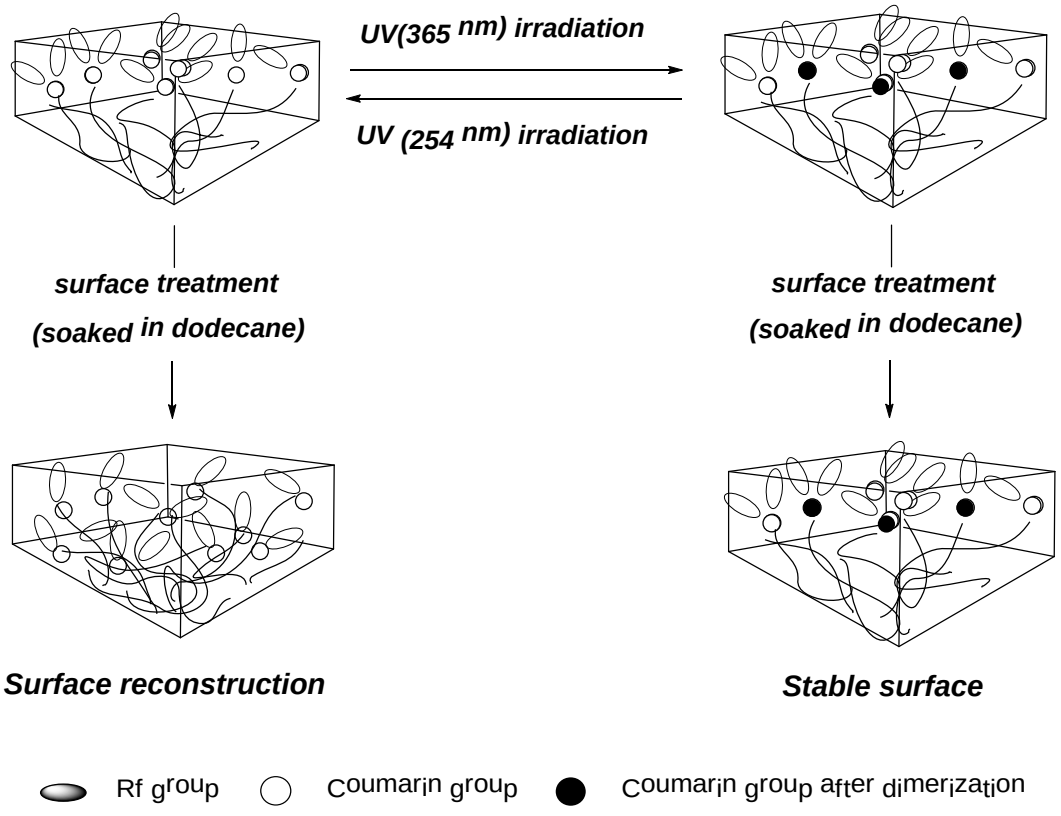


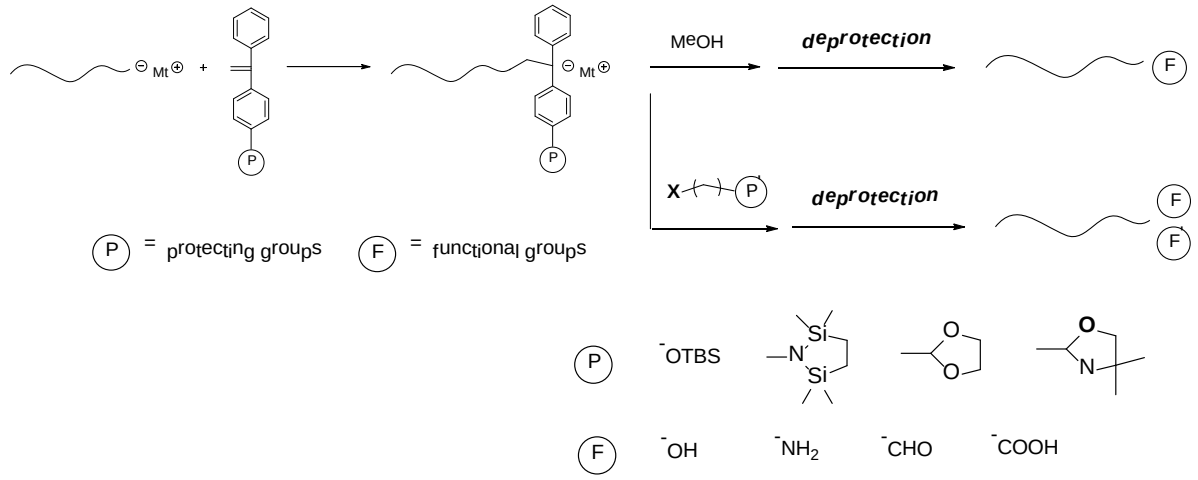
Figure 1.15. Schematic irrustration for stabilization of fluoropolymer film surface with coumarin groups.

第 2 章

末端官能基化ポリマーの分子設計

2.1. はじめに

ここでは、本研究の目的である末端 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、および可逆的なフィルム表面の形成に必要となる末端官能基化ポリマーの分子設計について述べる。2 種類の異なる官能基である Rf 基とクマリン基を同時に有する末端官能基化ポリマーを合成するためには、2 つの異なる反応が同じポリマー鎖末端で起こるよう工夫が必要である。この条件を満たす化合物として 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、単独重合性がなく styrene や 1,3-ジエン類から生成する成長鎖末端カルバニオンと定量的に 1:1 付加反応を起こすことが知られている。さらに、さまざまな官能基を芳香環上に置換した誘導体を用いることで官能基の定量的な導入が可能である(**Scheme 2.1.**)[31]。また、リビングポリマーとの反応によって生じる 1,1-ジフェニルアルキルアニオンは活性を保っているため、異なる官能基を有する求電子試薬との反応により第二の官能基を定量的に導入することができる。



Scheme 2.1. Synthesis of end-functionalized polymers by the reaction of living polymer with functionalized DPE derivative.

本研究室では、シリルエーテルを含む DPE 誘導体(**Figure 2.1.**)を用いたリビングポリスチレンとの反応を行い、生成した 1,1-ジフェニルアルキルアニオンと Rf 基を有するハロゲン化アルキル(**Figure 2.2.**)との反応により鎖末端に Rf 基と 2 つのシリルエーテルを含むポリマーを合成している。得られたポリマーのシリルエーテル基の定量的な変換反応により、ポリマー鎖末端に Rf 基とシンナモイル基の 2 種類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ポリスチレンの合成に成功している(**Figure 2.3.**)。

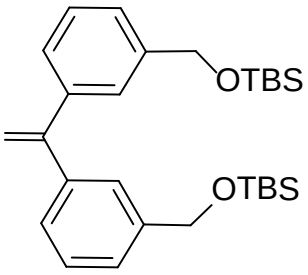


Figure 2.1. 1.1-Diphenylethylene derivative with protected hydroxyl groups.

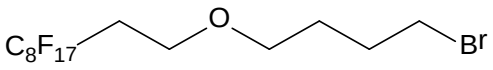


Figure 2.2. Alkyl halide containing Rf group.

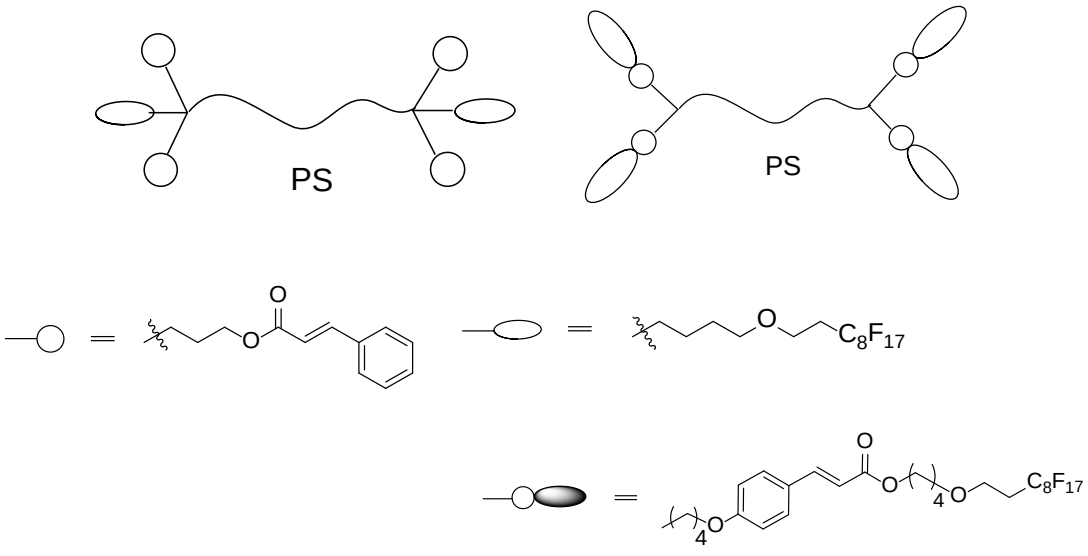
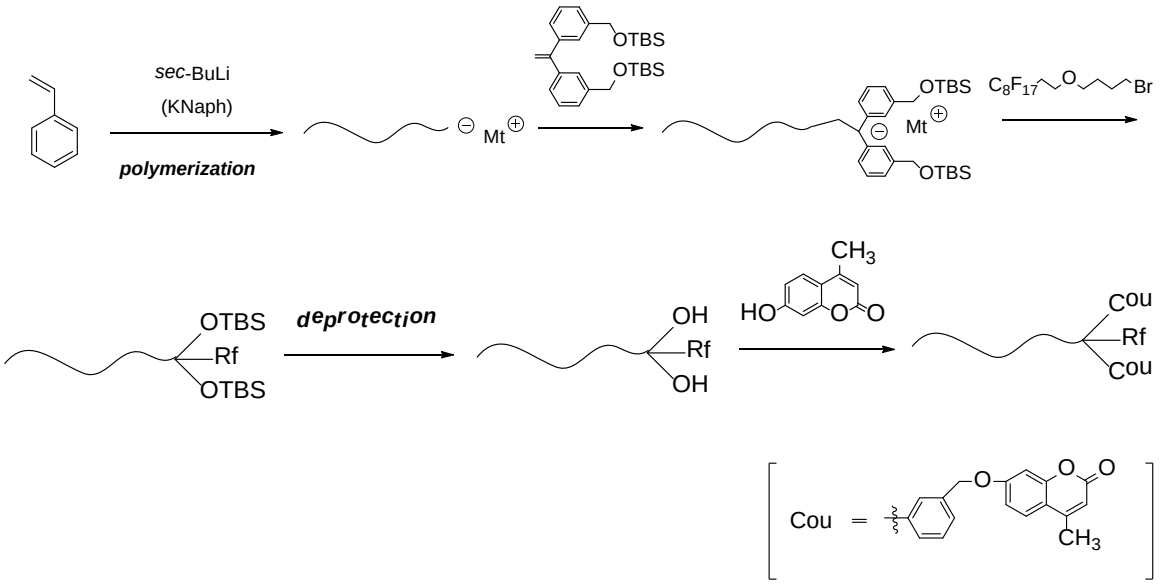


Figure 2.3. End-functionalized polystyrene with Rf groups and cinnamoyl groups.

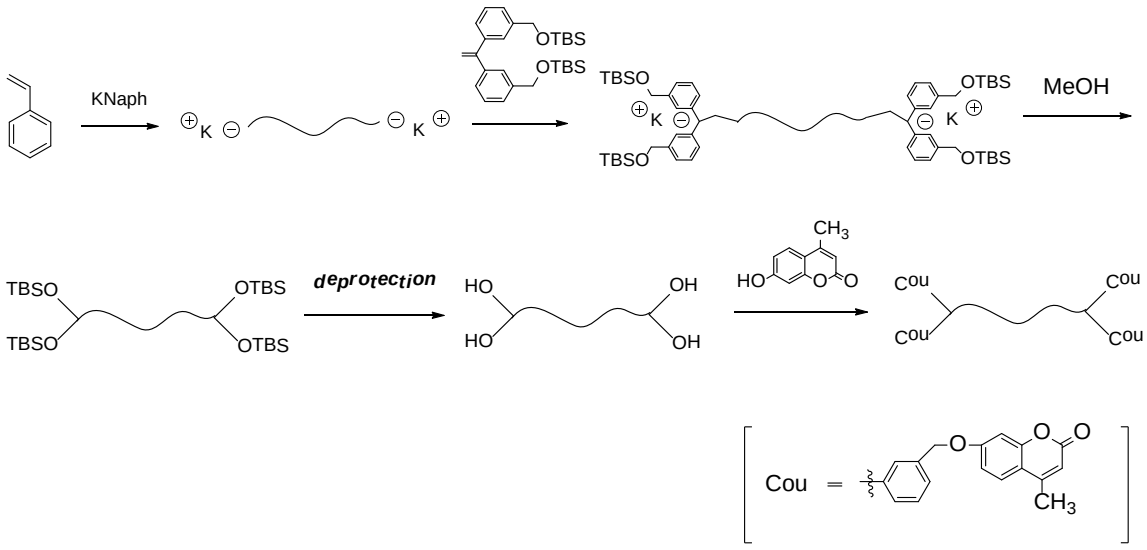
本研究では、同様の手法を用いることでポリマー鎖末端に Rf 基とクマリン基の 2 種類の異なる官能基を同時に有する片末端及び両末端官能基化ポリスチレンの合成を行う。

目的ポリマーの合成は、まずポリスチリルアニオンとベンジルシリルエーテルを含む 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 Rf 基と次の反応点となるベンジルシリルエーテルを導入する。次いで、シリルエーテルの脱保護反応により水酸基を再生した後、光延反応によりクマリン基の導入を行う(**Scheme 2.2.**)。



Scheme 2.2. Synthesis of end-functionalized polystyrene with Rf groups and coumarin groups.

なお、ポリマー鎖末端にクマリン基のみを導入したポリスチレンの合成は、DPE アニオンを MeOH で停止することで得られるポリマーを用いて行う（**Scheme 2.3.**）。



Scheme 2.3. Synthesis of both-end-functionalized polystyrene with coumarin groups.

2.2. 実験

2.2.1. 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。

・Tetrahydrofuran (THF)

N_2 気流下、沸騰石を加え Na 存在下で 3 時間以上加熱還流を行った。デカンテーションにより Na を取り除き、$LiAlH_4$ を加え 1 時間加熱還流を行いそのまま蒸留した(b.p. 65.0 ℃)。

さらに高真空下、真空コック付き丸玉フラスコでナトリウムとナフタレンから調製したナトリウムナフタレン存在下から Trap-to-trap 法により蒸留し、リビングアニオン重合に用いた。

・Heptane

市販品(和光、特級)に濃硫酸を加え一晩撹拌し、不飽和炭化水素類を分解した。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 Heptane を分取し P_2O_5 を分別した。N_2 気流下、*n*-BuLi (1.6 M sol. Hexanes, Aldrich) 3 mL、1,1-Diphenylethylene (DPE) 数滴を加え 40 ℃で 3 時間攪拌し、溶液が橙色を呈することを確認したのち蒸留した(b.p. 98 ℃)。精製した溶媒はシュレンクコック付きフラスコに保存した。

N_2 気流下、真空バルブ付き丸玉フラスコに Heptane 100 mL、*n*-BuLi (1.6 M sol. Hexanes, Aldrich) 2 mL、DPE 数滴を加え凍結脱気を行った。得られた溶液を 40 ℃で 24 時間攪拌した。高真空下、Trap-to-trap 法により蒸留し、*sec*-BuLi の

希釈に用いた。

・Dibutylmagnesium (Bu_2Mg)

市販品(1.0 M sol. Heptane, Aldrich)を高真空下、THF を用いて希釈した。濃度は約 0.05 M とした。

・*Secondary*-butyllithium (*sec*-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。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。得られた Polystyrene の GPC 測定から絶対分子量 M_n を決定し、開始剤濃度を求めた。

(M/I = n (9.6 mmol), I=M_{nGPC} / (104g mol^{-1}) = 重合度)

・Potassium Naphthalene (KNaph)

窒素雰囲気下、金属カリウム(2.35 g, 60 mmol)とナフタレン(10.2 g, 80 mmol)を真空コック付き溶媒管に入れ、脱気した。高真空下、THF 80 mL を加え Trap-to-trap し、室温で一晩攪拌した。調製した KNaph 溶液(0.5 M)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。

・Styrene

Styrene monomer (和光、特級) 30 mL を 5 wt% NaOH *aq*. (NaOH 2.5 g、精製水 40 mL)で 3 回、精製水で 1 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで 1 時間乾燥した。無水硫酸マグネシウムを濾別し、CaH_2 存在下から減圧蒸留(b.p. 55 ℃/5.4 kPa)した。次いで、N_2 気流下で Bu_2Mg (1.0 M sol. Heptane, Aldrich) 5-7 mol% / THF 3mL

を加え凍結脱気を行った。高真空下、Trap-to-trap により蒸留し、溶媒で希釈し重合に用いた。

・DMF

市販品(和光、一級)に CaH_2 を加えて 24 時間攪拌し、減圧蒸留(b.p. 42 ℃ / 2.2kPa)を行った。

・酢酸エチル

使用する直前に市販品(関東化学、 鹿 1 級)を CaH_2 存在下より蒸留した(b.p. 76 ℃)。

・四塩化炭素 (CCl_4)

市販品(和光、特級)に CaH_2 を加え 3 時間攪拌した後、常圧蒸留(b.p. 77 ℃)を行った。

2.2.2. 測定

・NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

BRUKER AVANCE Ⅲ 400 (400 MHz, Bruker BioSpin)を用いて測定した。測定は $CDCl_3$ 中、25 ℃で行った。化学シフトの基準は $C\mathit{H}Cl_3$ (^{1}H : 7.24 ppm) , $\mathit{C}DCl_3$ (^{13}C :77.0 ppm) とした。

・IR (Infrared Spectroscopy)

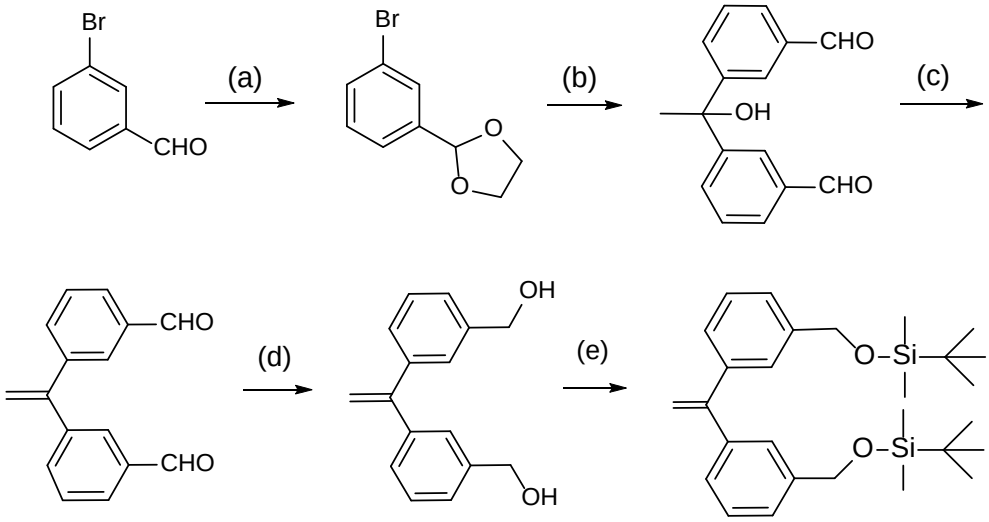
HORIBA FT-IR 720 を用いて測定した。KBr をすり鉢で約 1 時間擦りつぶし、薬包紙に約 200 mg ずつ量り取った。そして円形の KBr 板を作製し、バックグラウンド測定を行った。そして KBr 粉末に試料 2 mg を混合し、同様にして円形の KBr 板を作製し、サンプル測定を行った。

・GPC (Gel Permeation Chromatograph)

TOSOH HLC-8120 GPC を用いた。溶離液は THF とし、カラムオーブンは 40 ℃で送液速度は 1.0 mL/min とした。分析カラムには TOSOH TSKgel $G5000H_{XL}$、$G4000H_{XL}$、$G3000_{XL}$ 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、合成したポリマーの相対分子量(M_n)と分子量分布(M_w/M_n)を求めた。

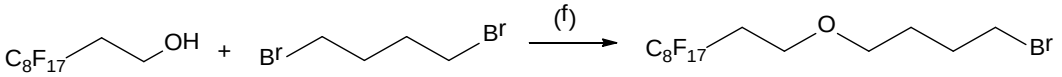
2.3. 末端官能基化試薬の合成

本研究の目的である、末端に Perfluorooctyl (C_8F_{17}-, Rf)基と Coumarin (**Cou**)基を同時に有するポリスチレンの合成を行うため、**Scheme 2.4** に示す DPE 誘導体(**DPE*m*TBS**)の合成及び、**Scheme 2.5** に示す **RfBr** の合成を行った。



(a): ethylene glycol, toluene, TsOH, 140 ℃, 28 h,
(b):(1) Mg, THF, r.t., 1 h (2) AcOEt, r.t., 1 h (3) 2 M HCl, r.t., 0.5 h,
(c): TsOH, toluene, 120 ℃, 12 h,
(d): $NaBH_4$, EtOH, r.t., 2 h,
(e): TBDMSCl, imidazole, DMF, r.t., 18 h

Scheme 2.4. Synthesis of DPE derivative.

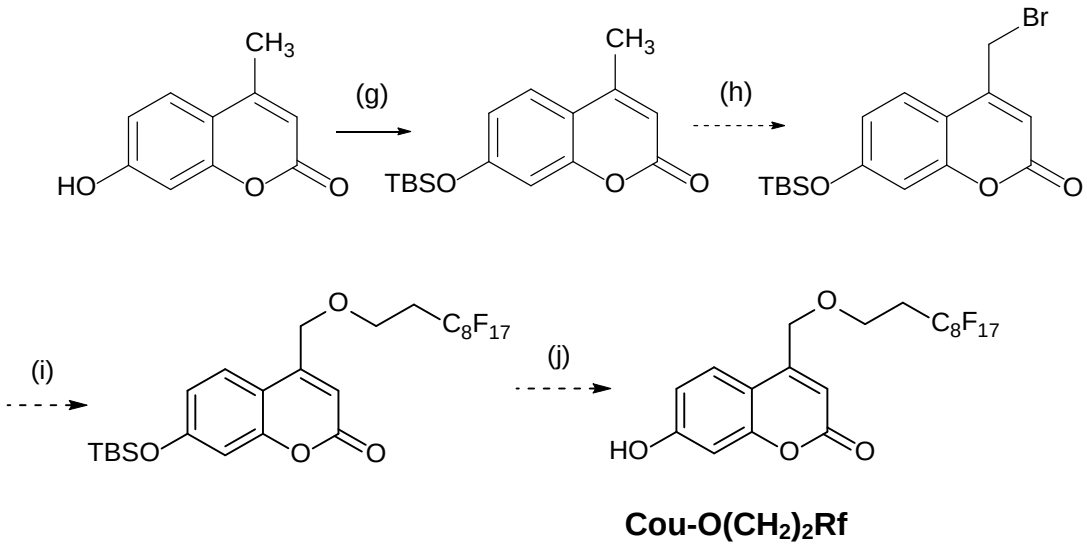


(f) : NaOH *aq*., CH_2Cl_2, Bu_4NHSO_4, 42 ℃, 48 h.

Scheme 2.5. Synthesis of Rf group.

本研究室の山田により、フィルム表面での光二量化反応性は光架橋基（シンナモイル基）の運動性のみならず、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が報告されている。

そこで、本研究でも同様に効率良くクマリン基の光二量化反応を起こさせるために、クマリン基と Rf 基の分子内距離が近い末端官能基化試薬の合成経路を考えた。具体的には、**Scheme 2.6** に示すように、4-methylumbelliferone を始めとし、TBS 保護、ブロモ化、Williamson エーテル反応、脱保護を経てクマリン基と Rf 基を同時に有する末端官能基化試薬 **Cou-O(CH$_2$)$_2$Rf** の合成を試みた。



Cou-O(CH$_2$)$_2$Rf

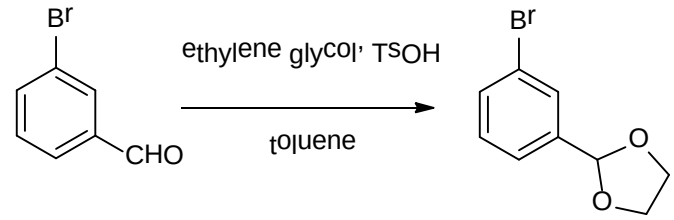
(g) imidazole, TBDMSCl, dry-DMF, r.t., 18 h,
(h) NBS, BPO, dry-CCl_4, 86 ℃, 6.5 h,
(i) 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-Heptadecafluoro-1-decanol, NaH, dry-DMF, 60 ℃, 18 h,
(j) Bu_4NF, dry-THF, r.t., 2 h.

Scheme 2.6. Synthesis of **Cou-O(CH$_2$)$_2$Rf**.

2.3.1. 1,1-Bis(3-*tert*-butyldimethylsilyoxymethylphenyl)ethylene(**DPE*m*TBS**)の合成

3-bromobenzaldehyde を出発原料とし、アセタール保護、Grignard 反応、脱保護、脱水、還元、TBS 保護により無色油状物質 **DPE*m*TBS** を通算収率 46%で得た。

○2-(3-Bromophenyl)-1,3-dioxolan の合成

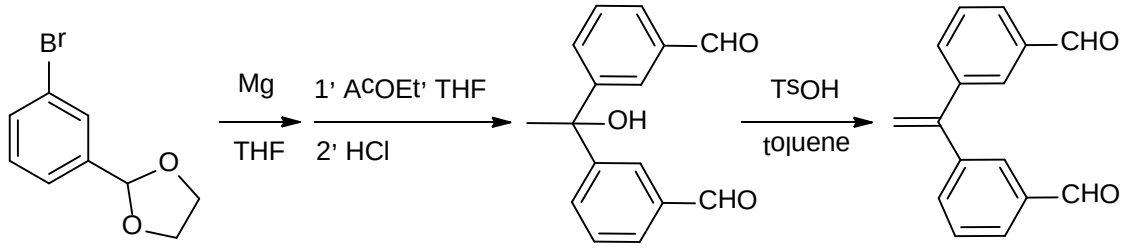


M.W.: 185.02　　M.W.: 229.07

300mL 二口ナス型フラスコに 3-Bromobenzaldehyde 12.0 g (65.0 mmol)、ethylene glycol 5.40 g (86.7 mmol)、*p*-トルエンスルホン酸水和物 0.20 g (1.20 mmol)を量り取り、toluene 78 mL に溶解させた。Dean-Stark 装置を用いて、生成する水を共沸により取り除きながら約 130 ℃で 28 時間加熱還流攪拌を行った。室温まで放冷後、K_2CO_3 粉末を薬さじ 5 杯加え、反応を停止した。ろ過により K_2CO_3 粉末を除き、溶媒を減圧留去した。その後 CaH_2 存在下、減圧蒸留により、無色透明液体である 2-(3-Bromophenyl)-1,3-dioxolan を 13.5 g (58.9 mmol)、収率 91.0%で得た。(b.p.: 65.0～73.0 ℃ / 3 mmHg)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 7.64 (s, 1H, Ar), 7.49 (d, 1H, Ar), 7.40 (d, 1H, Ar), 7.27 (d, 1H, Ar), 5.80 (s, 1H, -CH-), 4.08 (m, 4H, -CH_2-)

○1,1-Bis(3-formylphenyl)ethylene の合成



M.W.: 229.07　　M.W.: 254.28　　M.W.: 236.27

窒素置換した 200 mL 二口ナス型フラスコに削状 Mg 2.14 g (88.4 mmol)、精製 THF 60 mL を量り取り、ここに少量の 1,2-dibromoethane を加えて攪拌し、Mg 表面を活性化した。次に、精製 THF 10 mL で希釈した 2-(3-Bromophenyl)-1,3-dioxolan 13.5 g (58.9 mmol)を窒素置換した滴下漏斗に入れ、0 ℃で約 20 分かけて滴下し、そのまま室温で 1 時間攪拌した。次に、THF を溶媒とし、精製 AcOEt 3 mL を 0 ℃で滴下し、室温で終夜攪拌を行った。1M HCl *aq.* 20 mL 中に注ぎ反応を停止し、系が酸性であることを確認した後に、ジオキソラン環を完全に分解するため更に室温で 30 分間攪拌をした。Et_2O により 3 回抽出後、有機層を分け取り、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を減圧留去し、淡黄色の液体を得た。

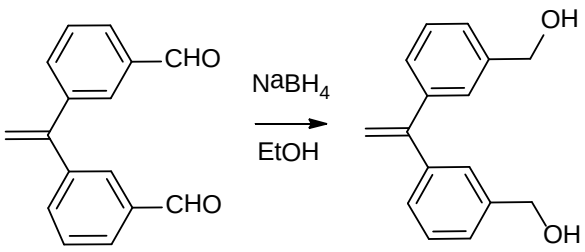
この液体を 200 mL ナス型フラスコに移し、toluene 70 mL に溶解させ、*p*-トルエンスルホン酸水和物 0.13 g (0.76 mmol)を加え、終夜還流攪拌を行った。原料の消失を TLC で確認後、室温まで放冷し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した。無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥させ、溶媒を減圧留去して得られた黄色油状物質をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製した。(TLC / sol. Hexane : CH_2Cl_2 = 1:1, Rf value :0.65)

無色透明液体である 1,1-Bis(3-formylphenyl)ethylene を 2-(3-Bromophenyl)-1,3-

dioxolan から考えて、収量 12.0 g (50.8 mmol)、収率 97.0 %で得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 9.98 (s, 2H, -CHO), 7.88-7.84 (m, 4H, Ar), 7.60-7.51 (m, 4H, Ar), 5.61 (s, 2H, =CH_2).

○1,1-Bis-(3-hydroxymethylphenyl)ethylene の合成



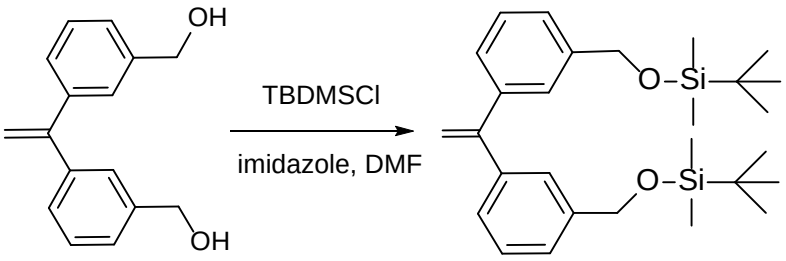
M˙W˙: 236˙27　　M˙W˙: 240˙30

200 mL ナス型フラスコに 1,1-Bis(3-formylphenyl)ethylene 12.0 g (50.8 mmol)、EtOH 50 mL を量り取り、氷浴で冷やしながら $NaBH_4$ 粉末 2.00 g (51.1 mmol)を少しずつ加えた。$NaBH_4$ を全て加えた後、0 ℃で 20 分間攪拌し、その後室温で 2 時間攪拌を行った。^{1}H-NMR 測定によりアルデヒド起因のシグナル(9.98 ppm)が消失したことを確認した後、2M HCl *aq.*を加えて未反応の $NaBH_4$ を分解し、反応を停止した。溶媒を減圧留去し、水道水を加えて塩を溶解した後に、Et_2O で 3 回抽出を行った。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を減圧留去した。精製はせず、そのまま次の反応へ用いた。

黄色ろう状物質である 1,1-Bis(3-hydroxymethylphenyl)ethylene を収量 5.7 g (24.2 mmol)、収率 48.0%で得た。

^{1}H-NMR (400 MHz,　$CDCl_3$) : δ 7.36-7.24 (m, 8H, Ar), 5.61 (s, 2H, =CH_2), 4.69 (s, 4H, -CH_2-O), 1.70(br, 2H, -OH).

○1,1-Bis(3-*tert*-butyldimethylsilyoxymethylphenyl)ethylene(**DPE*m*TBS**)の合成



M.W.: 240.30　　M.W.:468.82

窒素置換した 100 mL 二口ナス型フラスコに 1,1-Bis(3-hydroxymethylphenyl)-ethylene 5.7 g (24.2 mmol)、 imidazole 3.9 g (57.4 mmol)を量り取り、乾燥 DMF 30 mL に溶解させた。氷浴で冷やしながら、*tert*-butyldimethylsilylcloride (TBDMSCl) 8.0 g (53.1 mmol) を少量ずつ加え、室温で終夜攪拌を行った。その後、TLC で原料のスポットが消失したことを確認し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を 20 mL 加えて反応を停止した。系が弱塩基性であることを確認した後、精製水を 15 mL 加えて塩を溶解し、Hexane で 3 回抽出をした。有機層を精製水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムによる乾燥を行い、溶媒を減圧留去した。得られた液体を Et_3N で前処理したシリカゲルクロマトグラフィーにより精製した。(TLC / sol. Hexane : CH_2Cl_2 =1:1, Rf value : 0.38)

無色油状物質である **DPE*m*TBS** を収量 7.4 g (14.9 mmol)、収率 72 %で得た。

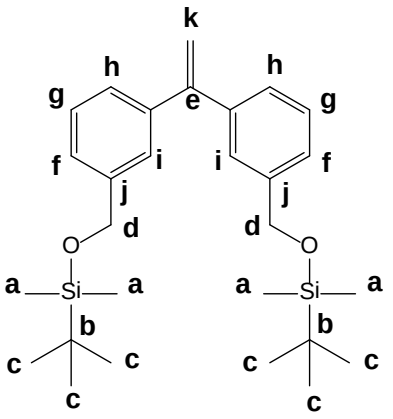
得られた **DPE*m*TBS** は沸点が高く蒸留による精製が困難なことにより、Benzene 溶液からの凍結乾燥を行った。

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 7.30-7.19 (m, 8H, Ar), 5.61(s, 2H, =CH_2), 4.73 (s, 4H, CH_2O), 0.92 (s, 18H, $(CH_3)_3CSi$), 0.08 (s, 12H, $(CH_3)_2Si$).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) : δ 150.4 (e), 141.6 (j), 128.2 (g), 127.1 (h), 126.1 (f),

125.6 (i), 114.3 (k), 65.1 (d), 26.1 (c), 18.6 (b), -2.84 (a).

IR (cm^{-1}) : δ 3058.6-3023.8 (Ar-H, 伸縮振動), 2954.4 (-CH_3, 面外変角振動), 2929.3 (-CH_3, 面内変角振動), 1602.5 (C=C, 伸縮振動), 1461.8-1471.4 (Ar, 伸縮振動), 777.2-705.8 (Ar-H, 面外変角振動).



^{1}H-NMR : **Figure 2.4.a.** ^{13}C-NMR: **Figure 2.4.b.** IR: **Figure 2.4.c.**

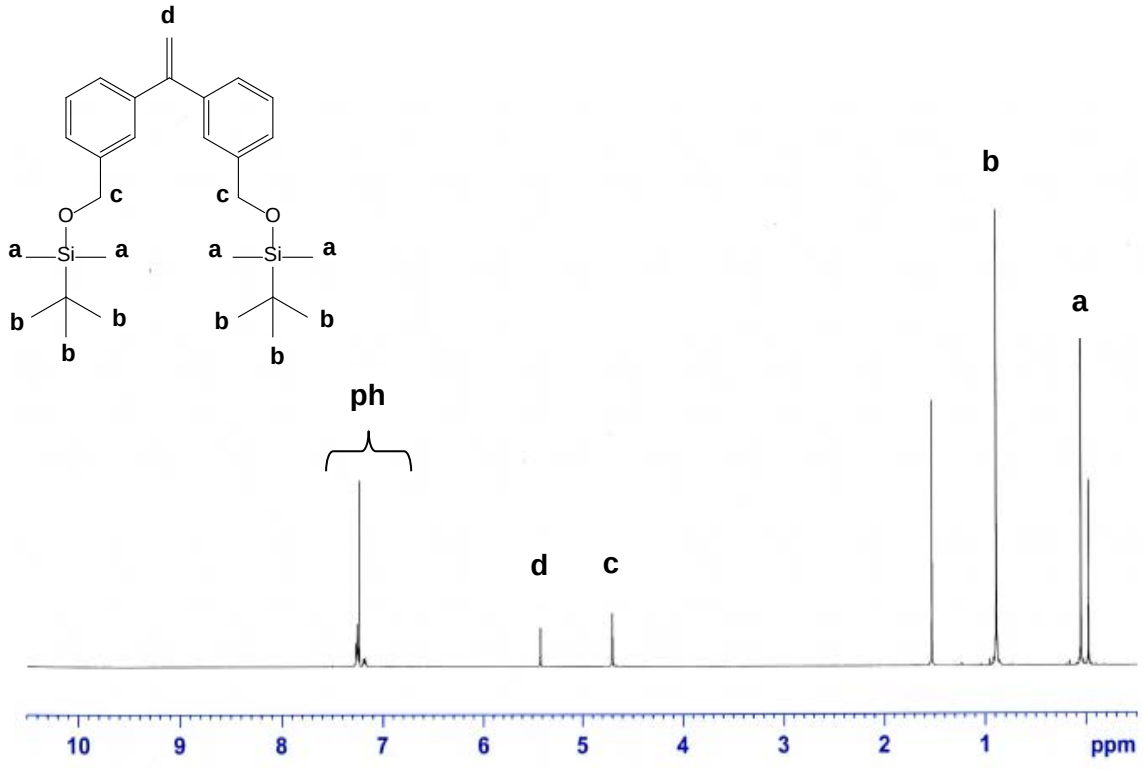


Figure 2.4.a. ^{1}H-NMR spectrum of **DPE*m*TBS**.

.

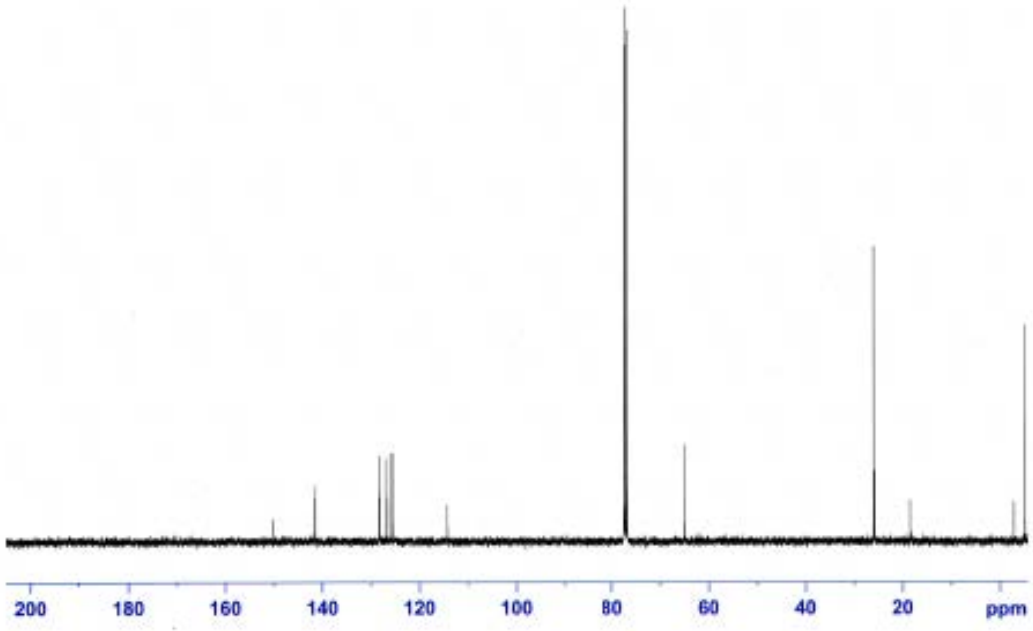


Figure 2.4.b. ^{13}C-NMR spectrum of **DPE*m*TBS**.

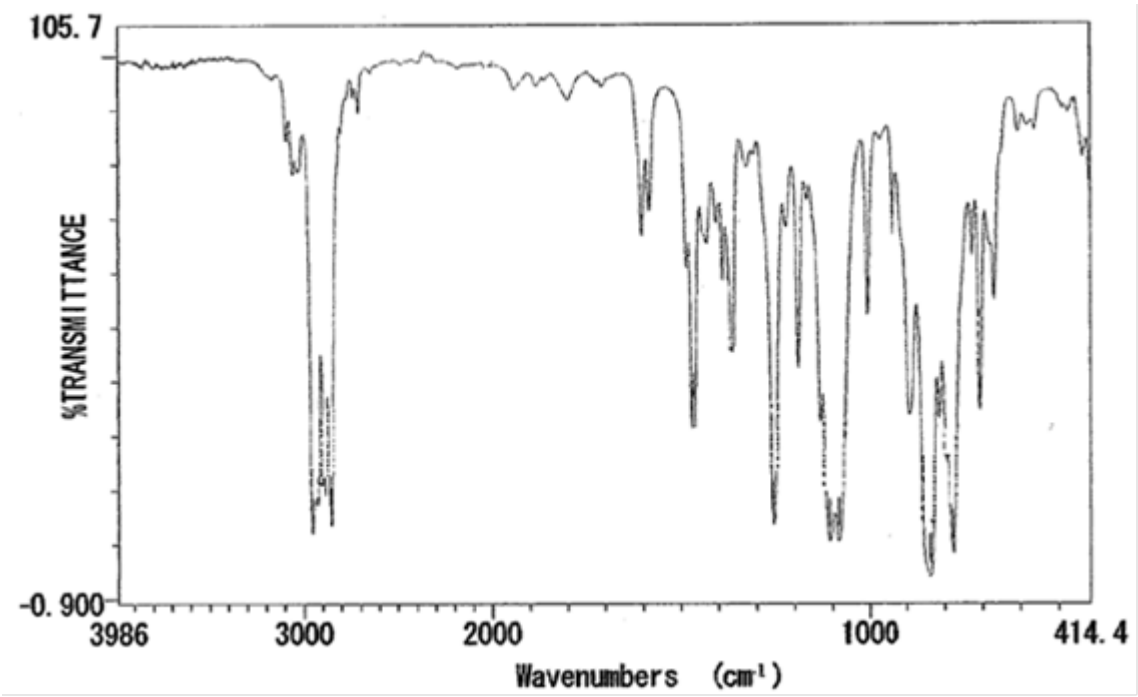
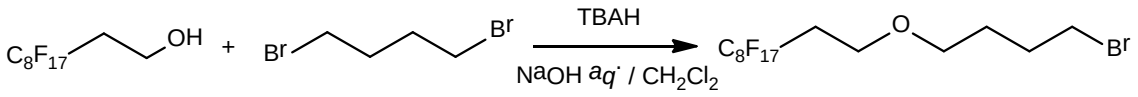


Figure 2.4.c. IR chart of **DPE*m*TBS**.

2.3.2. 1-Bromo-4-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-heptadecafluorodecoxy)butane(**RfBr**)の合成



M˙W˙: 464˙12　　M˙W˙: 215˙91　　M˙W˙: 599˙12

200 mL ナス型フラスコに 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-Heptadecafluoro-1-decanol 2.34 g (5.00 mmol), 1,4-Dibromobutane 2.16 g (10.0 mmol), Tetrabutylammonium fluoride ($TBAHSO_4$) 0.34 g (1.00 mmol), CH_2Cl_2 20 mL, 50 wt% NaOH *aq.*20 mL を加え、42 ℃で 48 時間加熱還流攪拌した。系は白い懸濁液になった後泡立ち、反応完結後には無色透明の溶液となった。2M HCl *aq.* 10 mL を加えて反応を止め、中性条件下 CH_2Cl_2 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、$TBAHSO_4$ を取り除くため再び Hexane で 3 回抽出を行い乾燥、濃縮を行った。その後、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製した(TLC / sol. CH_2Cl_2 gradient Hexane)。

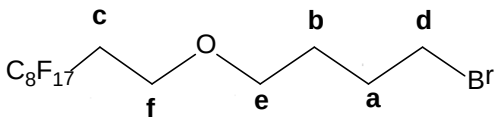
無色液状物質である 1-Bromo-4-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-heptadecafluorodecoxy)butane を収量 2.30 g、収率 76.0 %で得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 3.72 (t, *J* = 6.8Hz, 2H, Br-C*H*$_2$-CH$_2$), 3.46 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H, O-C*H*$_2$-CH$_2$), 3.42 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH$_2$-C*H*$_2$-O), 2.45-2.28 (m, 2H, CH$_2$-C*H*$_2$-CF$_2$), 1.96-1.90 (m, 2H, CH$_2$-C*H*$_2$-CH$_2$), 1.75-1.68 (m, 2H, CH$_2$-C*H*$_2$-CH$_2$).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) : δ 70.4 (e), 62.8 (f), 45.1 (c), 33.8 (d), 31.5 (a), 28.3 (b).

IR (cm^{-1}) : δ 2879.2-2946.7 (C-H, 伸縮振動), 1241.9-1205.3 (C-F, 伸縮振動), 530.3-561.1 (C-Br, 伸縮振動).

^{1}H-NMR: **Figure 2.5.a.**　^{13}C-NMR: **Figure 2.5.b.**　IR: **Figure 2.5.c.**



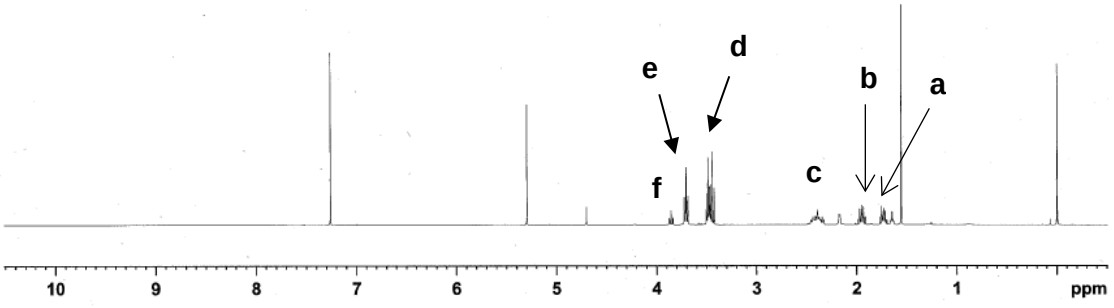


Figure 2.5.a. ^{1}H-NMR spectrum of **RfBr.**

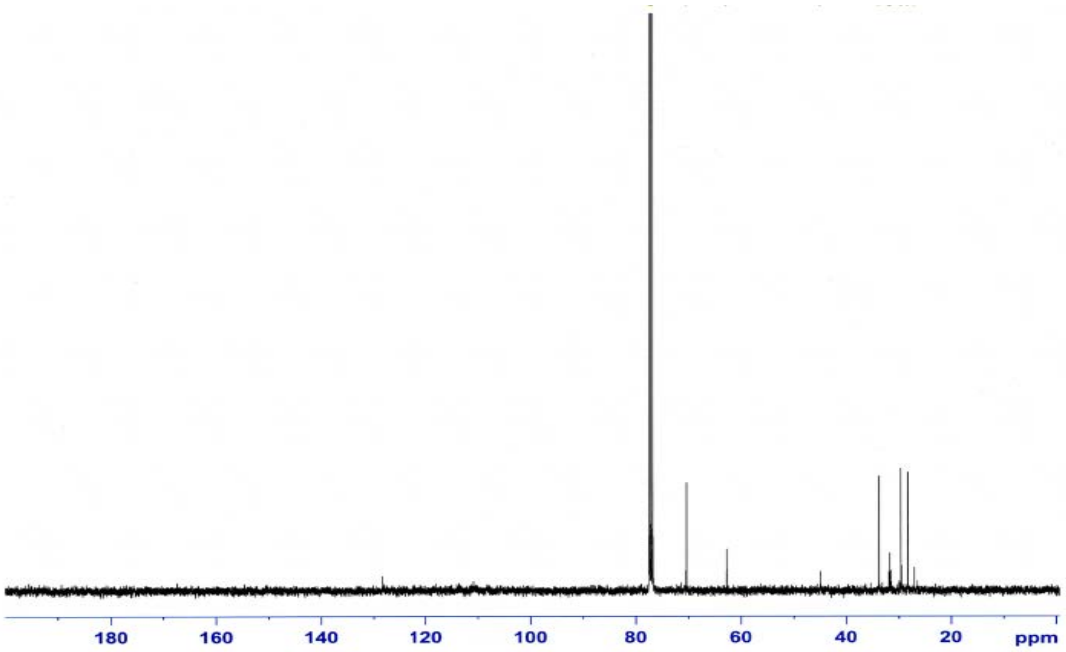


Figure 2.5.b. ^{13}C-NMR spectrum of **RfBr**.

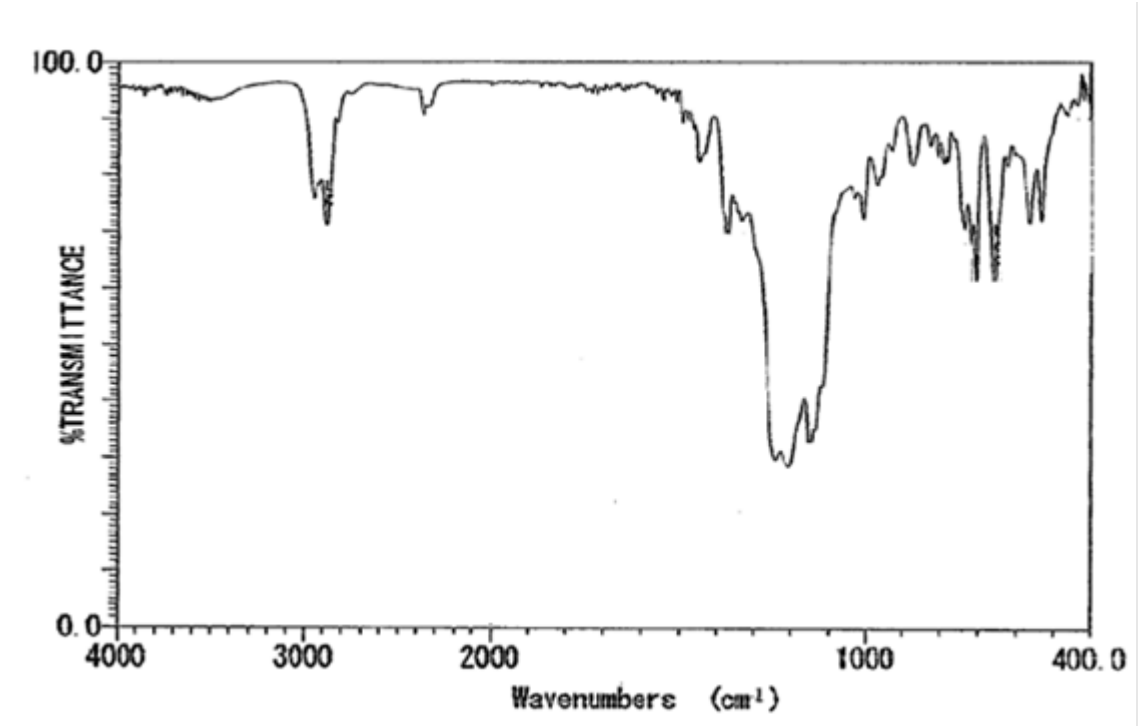
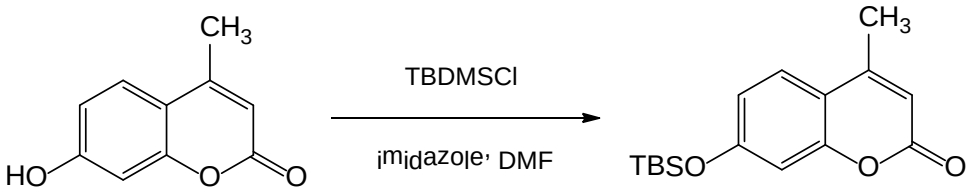


Figure 2.5.c. IR chart of **RfBr**.

2.3.3. **Cou-O(CH_2)$_2$Rf** の合成

○**Cou-OTBS** の合成

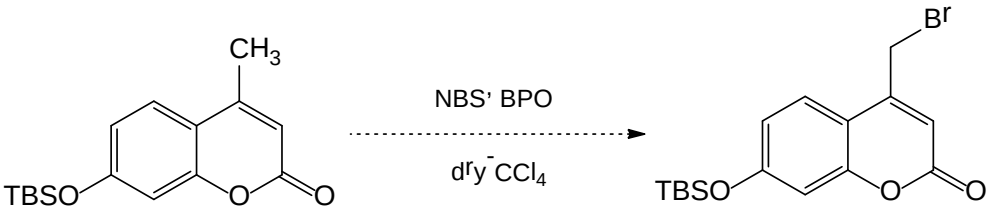


M.W.: 176.05　　M.W.: 290.13

窒素置換した 100 mL 二口ナス型フラスコに 4-Methylumbelliferone 3.52 g (20.0 mmol) , Imidazole 3.30 g (48.5 mmol)を量り取り、DMF 20 mL に溶解させた。氷浴で冷やしながら *tert*-Butyldimethylsilylcloride (TBDMSCl) 6.66 g (44.2 mmol) を少量ずつ加え、室温で終夜攪拌を行った。その後 TLC で原料のスポットが消失したことを確認し､飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を 10 mL加えて反応停止した。系が弱塩基性であることを確認した後、精製水を加えて塩を溶解し、Hexane で 3 回抽出をした。有機層を精製水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムによる乾燥を行い、溶媒を減圧留去した。得られた液体を Et_3N で前処理した CH_2Cl_2 を用い、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製した(TLC / sol. CH_2Cl_2 , Rf value : 0.64)。淡黄色固体である **Cou-OTBS** を収量 5.66 g (19.5 mmol)、収率 97.5 %で得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 7.45 (m, 1H, Ar), 6.78 (m, 2H, CH-C-O) , 6.12(s, 1H, CH-C=O), 2.42 (s, 3H, C-CH_3), 0.96 (s, 9H, $(CH_3)_3$CSi), 0.21 (s, 6H, $(CH_3)_2$Si).

○**Cou-OTBSBr** の合成

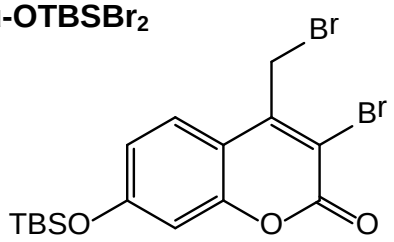


M.W.: 290.13　　M.W.: 370.04

N_2 雰囲気下、200 mL 二口ナス型フラスコに **Cou-OTBS** 2.11 g (7.27 mmol), NBS 1.55 g (8.72 mmol), Benzoylperoxide(BPO) 0.07 g (0.29 mmol), CCl_4 を 30 mL 加え、86 ℃で 10 h 加熱還流攪拌した。NBS をろ過により分別し、溶媒を減圧留去した。得られた黄色固体を Et_3N で前処理した CH_2Cl_2 を用い、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製した(TLC / sol. CH_2Cl_2, Rf value : 0.41)。

しかし、得られた黄色固体は ^{1}H-NMR のシグナル及び MS の最大ピークが 448 を示したことから、次に示すような **Cou-OTBSBr$_2$** であると考えられる。目的物が得られなかった原因として、NBS を **Cou-OTBS** に対し 1.2 当量加えたこと、加熱時間が長かったことが影響し、Br が定量的に反応しなかったと考えた。そこで当量比、反応時間、溶媒量等を **Table 2.3.1** のように設定し同様の方法で実験を行った。しかし、^{1}H-NMR のシグナル及び MS の最大ピークより、Run 2 から Run 4 に関しても Run 1 と同様に **Cou-OTBSBr$_2$** が得られたと考えられる。さらに 6 時間以内の反応条件では原料のみしか得られず、反応の進行は見られなかった。これより、全ての条件下において、目的物の合成は困難であると判断した。

Cou-OTBSBr$_2$



M.W.: 448.05

Table 2.3.1. Synthesis of **Cou-OTBSBr**

Run	**Cou-OTBS** [mmol]	NBS [mmol]	BPO [mmol]	dry-CCl_4 [mL]	temperture [℃]	time [h]	yield [%]
1	7.27	8.72	0.29	30	86.0	10.0	-
2	7.27	7.27	0.29	30	86.0	6.5	-
3	7.27	7.27	0.29	50	86.0	8.0	-
4	10.0	11.0	0.40	100	86.0	6.0	-

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 7.48 (m, 1H, Ar), 6.81 (m, 2H, Ar) , 4.66 (s, 1H, CH_2-Br), 2.57 (s, 1H,CH-Br), 0.97 (s, 9H, $(CH_3)_3CSi$), 0.24 (s, 6H, $(CH_3)_2Si$).

^{1}H-NMR: **Figure 2.6.a.** MS: **Figure 2.6.b.**

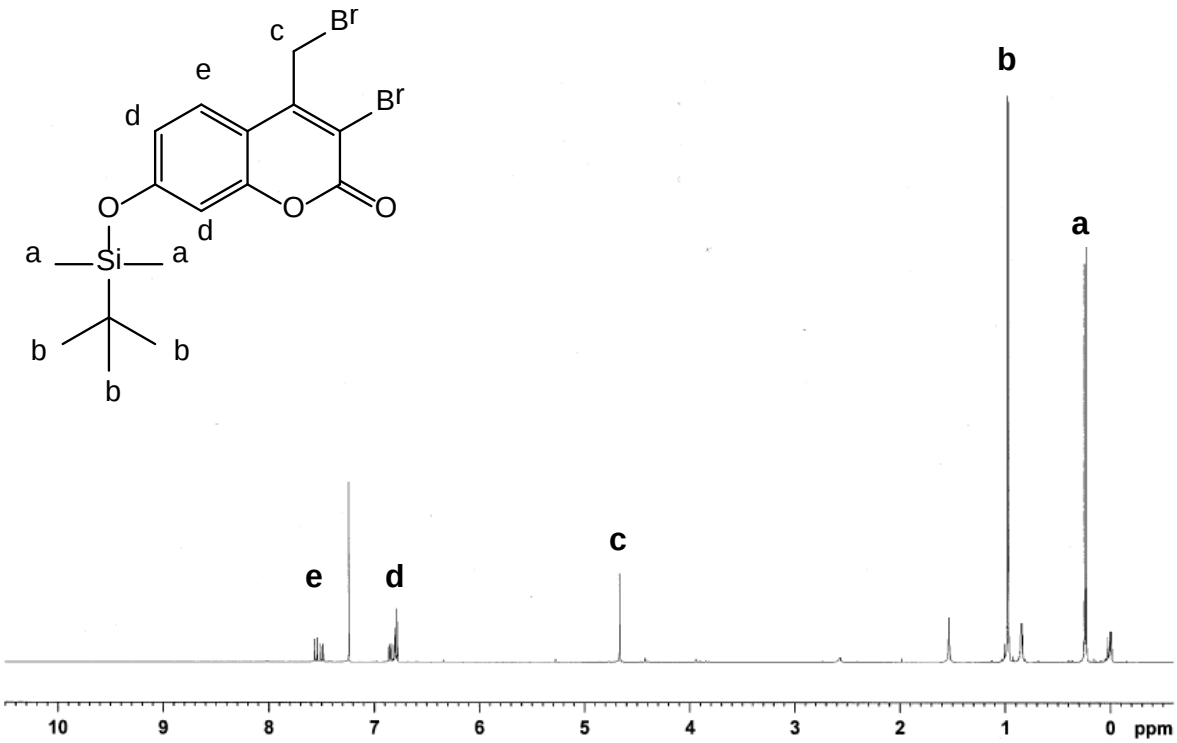


Figure 2.6.a. ^{1}H-NMR spectrum of **Cou-OTBSBr$_2$**.

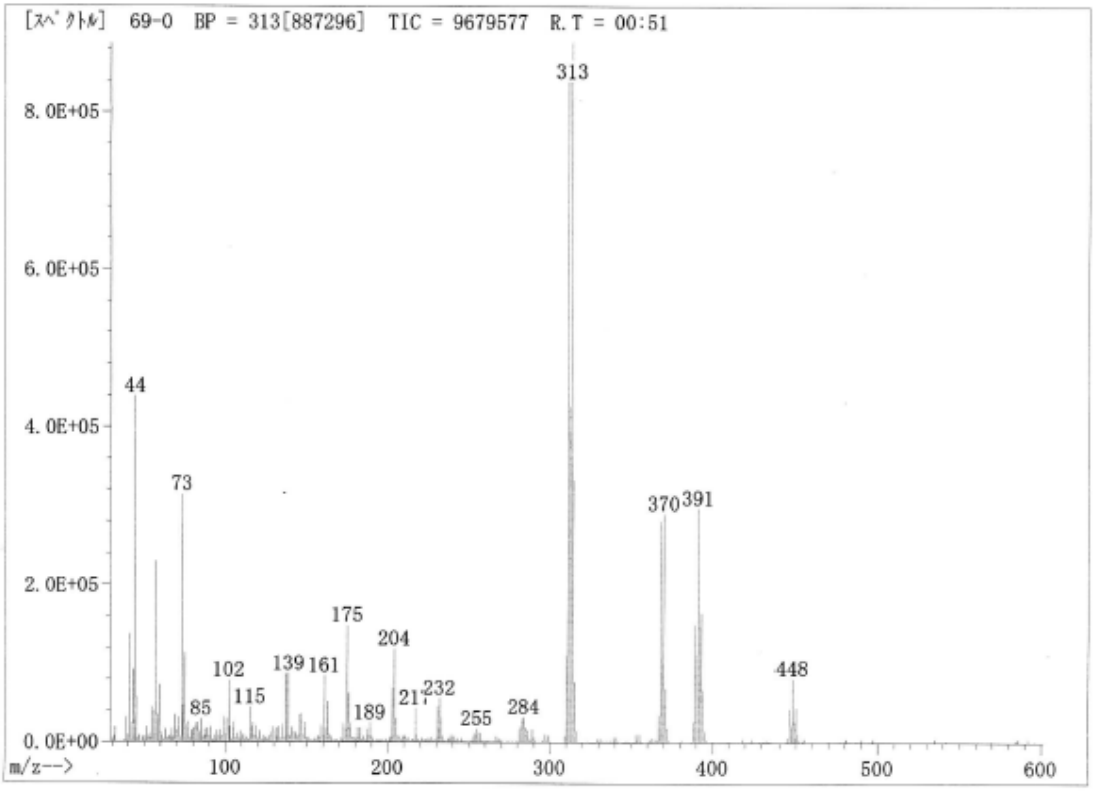
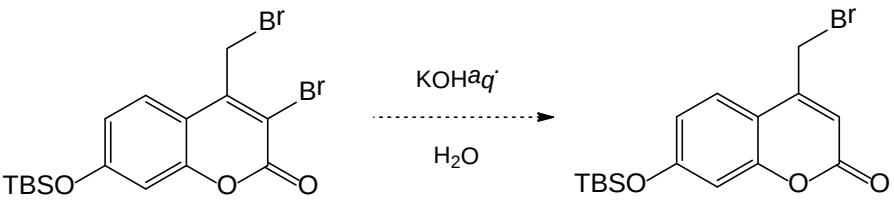


Figure 2.6.b. MS spectrum of **Cou-OTBSBr$_2$**.

そこで、得られた **Cou-OTBSBr$_2$** の脱臭化水素反応により、**Cou-OTBSBr** の合成を試みた。



M.W.: 447.95　　M.W.: 370.04

Cou-OTBSBr$_2$ を CH_2Cl_2 10 mL に溶解させ、10 wt% KOH*aq.*で 3 回洗浄操作を行った。有機層を精製水で洗浄し、溶媒を減圧留去した。

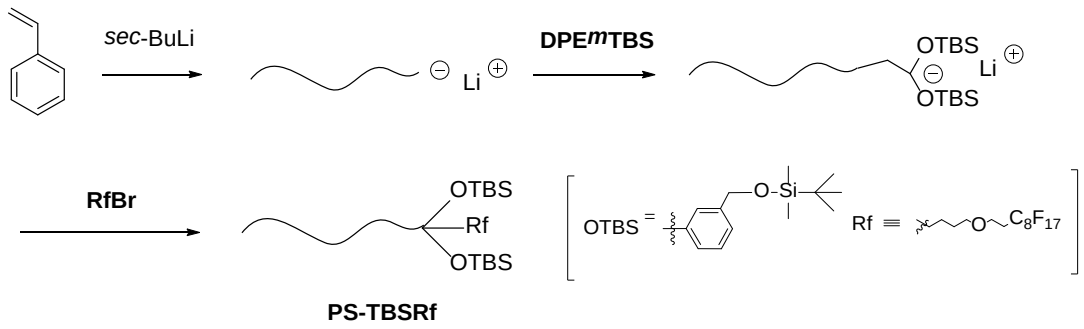
しかし ^{1}H-NMR のシグナルに全く変化が観察されず、脱 HBr 反応は全く進行していないことが確認されたため、この反応経路で合成することは困難であると判断した。

2.4. 末端官能基化ポリマーの合成

リビングアニオン重合法を用い、片末端にクマリン基と Rf 基を同時に有するポリスチレン(**PS-CouRf**)、両末端にクマリン基と Rf 基を有するポリスチレン(**CouRf-PS-CouRf**)、両末端に Rf 基を持たないクマリン基のみを有するポリスチレン(**Cou-PS-Cou**)の 3 種類の末端官能基化ポリマーを合成した。

重合は全て真空バルブ付ガラス容器中、高真空下で行った。

2.4.1. *sec*-BuLi を開始剤とした片末端官能基化ポリスチレン(**PS-TBSRf**)の合成



PS-TBSRf

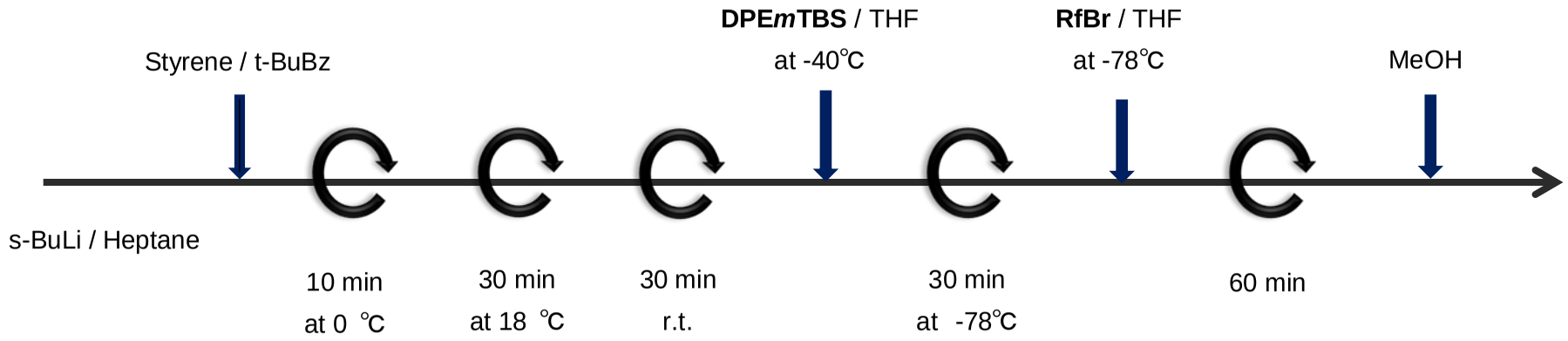
開始剤として 0.0825 M *sec*-BuLi / Heptane を丸底フラスコに滴下した。2.0 M Styrene / *t*-BuBz を氷浴中で加え 10 分、水浴中で 30 分、室温で 30 分と発熱が無い事を確認しつつ攪拌を行った。このリビングポリスチリルリチウム溶液を **DPE*m*TBS /** THF と-40 ℃で反応させ、DPE アニオン由来の濃赤色に変化したことを確認した後、-78 ℃で 30 分攪拌した。次に、**RfBr** / THF を加えると、瞬時に色が透明に変化した念のためさらに 1 時間攪拌を行った。なお、この時、**DPE*m*TBS** と **RfBr** の希釈に用いた THF の合計量は、Styrene の希釈で用いた *t*-BuBz よりも 5 mL 多い量で希釈している。得られた重合溶液を大過剰の MeOH に注ぎ沈殿操作によりポリマーを得た。生成ポリマーは THF / MeOH で再沈殿を 2 回行った後、Benzene 溶液から凍結乾燥を行い精製した (**Table 2.4.1**)。

Table 2.4.1. Synthesis of end-functionalized polystyrene [a]

Styrene [mmol]	*s*-BuLi [mmol]	**DPE*m*TBS** [b] [mmol]	**RfBr** [c] [mmol]	Functionality [%] [d]		$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n [e]
				DPETBS	**RfBr**	Calcd.	Obsd. [d]	
20	0.40	0.60	0.80	Quant.	95.0	6.3	6.0	1.02

[a] Yields of polymer was always quantitive. [b] 1,1-Bis(3-(*tert*-butyldimethylsilyoxy)methylphenyl)ethylene.

[c] 1-Bromo-4-(*1H*,*1H*,*2H*,*2H*-heptadecafluorodecoxy)butane. [d] Determined by ^{1}H-NMR. [e] Determined by GPC.



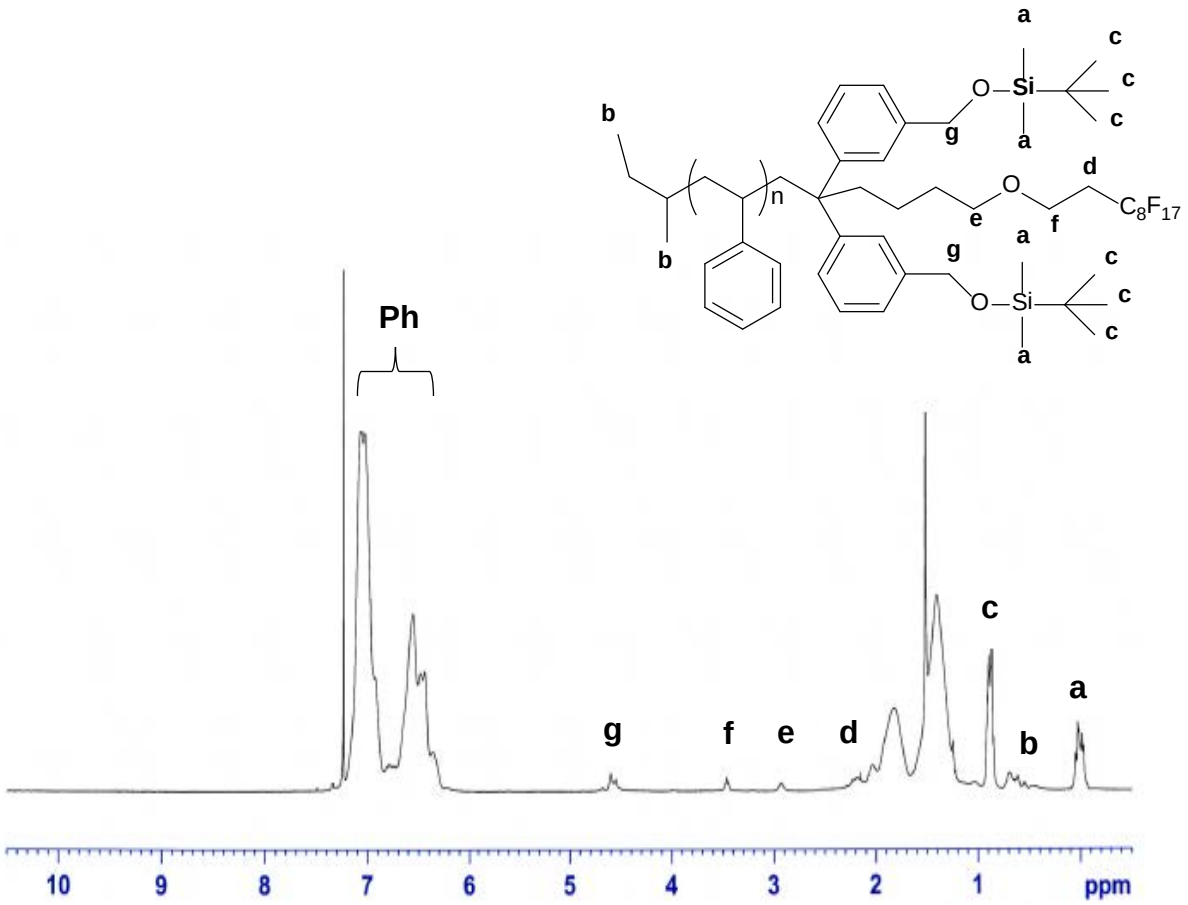


Figure 2.7.a. ^{1}H-NMR spectrum of **PS-TBSRf**.

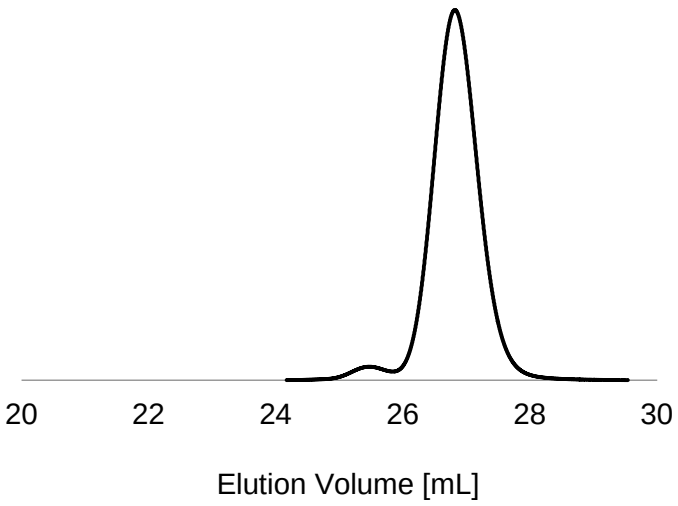
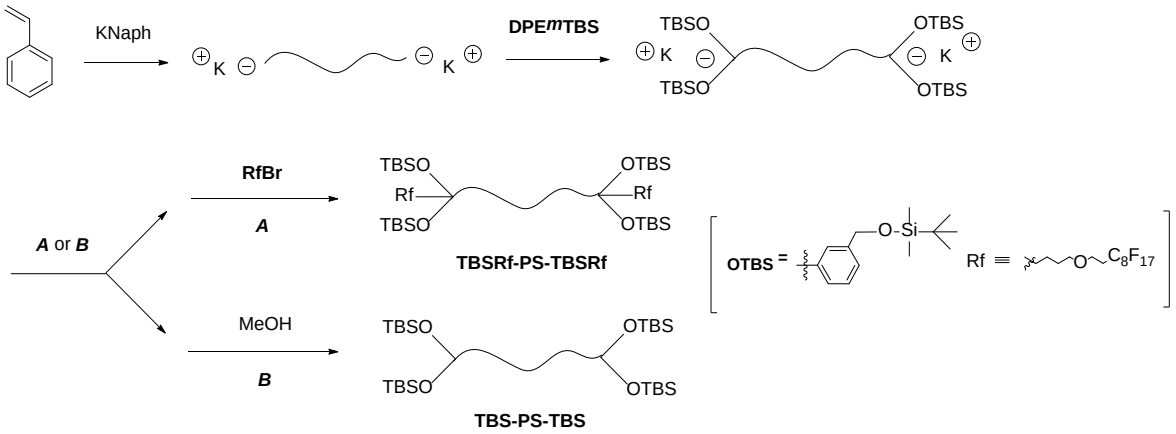


Figure 2.7.b. GPC curve of **PS-TBSRf**.

2.4.2. KNaph を開始剤とした両末端官能基化ポリスチレン(**TBSRf-PS-TBSRf**, **TBS-PS-TBS**)の合成



開始剤として KNaph / THF を用い、-90 ℃で Styrene / THF (ca.0.4 M)をよく攪拌しながら少量加え 5-8 量体のオリゴスチレンを調製した。次に系内の温度が上がらないように注意しながら、Styrene / THF (ca.2.5 M)を加え 30 分間重合を行った。さらに-78 ℃で **DPE*m*TBS /** THF を加え 1 時間反応させた。**DPE*m*TBS** 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。

・**TBSRf-PS-TBSRf** の合成 (path A)

生成した DPE アニオンに **RfBr /** THF を加え 1 時間反応させた。**RfBr** を加えると系の色は徐々に薄くなり約 5 分後に淡黄色透明となった。得られた反応溶液を多量の MeOH に注ぎポリマーを沈殿させた。THF / MeOH への再沈殿操作を 2 回繰り返した後、Benzene 溶液から凍結乾燥を行い精製した (**Table 2.4.2.**)。

・**TBS-PS-TBS** の合成 (path B)

生成した DPE アニオンに高真空下 MeOH を加え反応を停止させた。その後、

得られた反応溶液を多量の MeOH に注ぎポリマーを沈殿させ、THF / MeOH への再沈殿操作を 2 回繰り返した後、Benzene 溶液から凍結乾燥を行い精製した (**Table 2.4.3.**)。

Table 2.4.2. Synthesis of end-functionalized polystyrene [a]

type	Styrene [mmol]	KNaph [mmol]	**DPE*m*TBS** [b] [mmol]	**RfBr** [c] [mmol]	Functionality [%] [d]		$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n [e]
					TBS groups	Rf groups	Calcd.	Obsd. [d]	
TBSRf-PS-TBSRf	16.0	0.66	1.68	1.60	Quant.	93.5	7.1	10.7	1.24
	21.6	0.90	2.20	2.24	Quant.	96.0	7.1	10.2	1.29

[a] Yields of polymer was always quantitive. [b] 1,1-Bis(3-(*tert*-butyldimethylsilyoxy)methylphenyl)ethylene.
[c] 1-Bromo-4-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-heptadecafluorodecoxy)butane. [d] Determined by ^{1}H-NMR. [e] Determined by GPC.

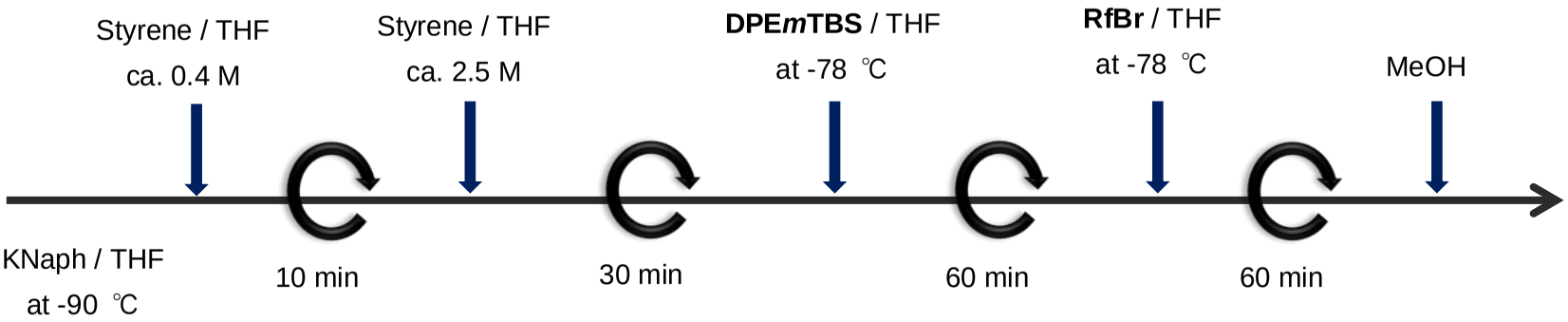
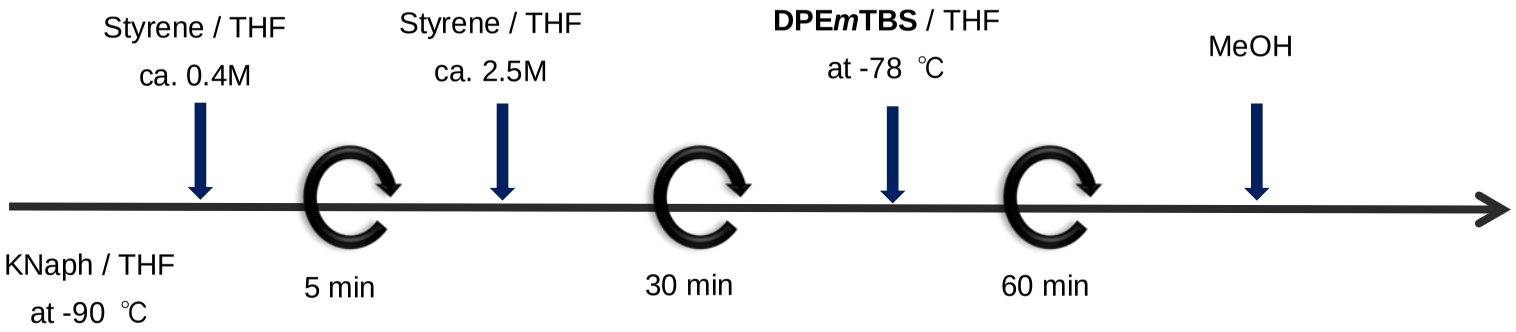


Table 2.4.3. End-functionalized of living polystyrene with 1,1-diphenylethylene in THF at -90℃ [a]

type	Styrene [mmol]	KNaph [mmol]	**DPE*m*TBS** [b] [mmol]	Functionality [%] [d]	$M_n \times 10^{-3}$ calcd.	$M_n \times 10^{-3}$ obsd. [d]	M_w/M_n [e]
TBS-PS-TBS	16.0	0.66	1.68	Quant.	6.1	7.6	1.12

[a] Yields of polymer was always quantitive. [b] 1,1-Bis(3-(*tert*-butyldimethylsilyoxy)methylphenyl)ethylene. [c] 1-Bromo-4-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-heptadecafluorodecoxy)butane. [d] Determined by ^{1}H-NMR. [e] Determined by GPC.



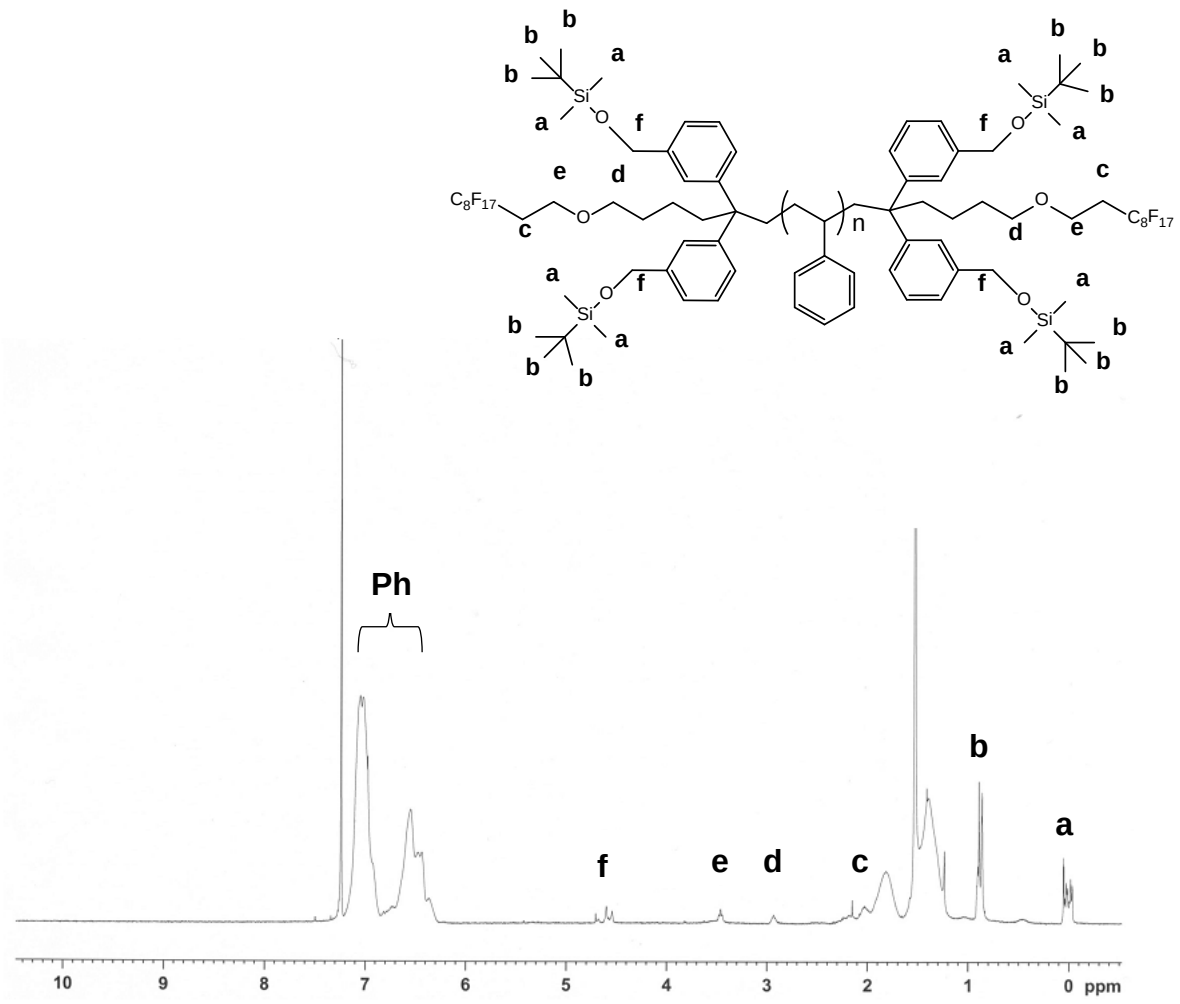


Figure 2.8.a. ^{1}H-NMR spectrum of **TBSRf-PS-TBSRf**.

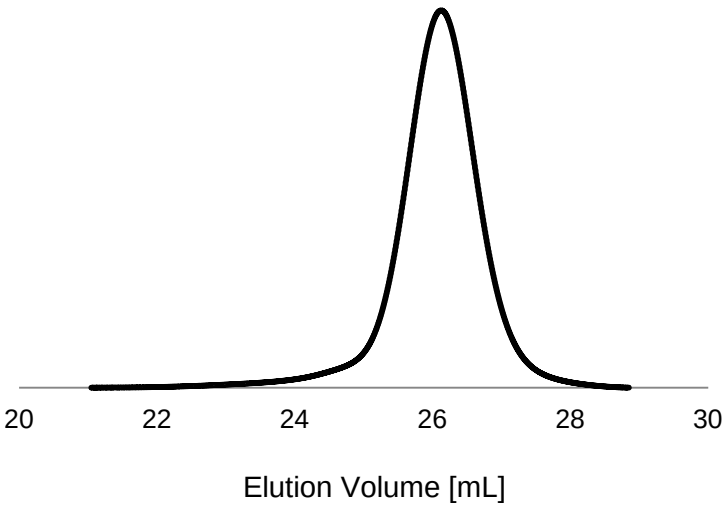


Figure 2.8.b. GPC curve of **TBSRf-PS-TBSRf**.

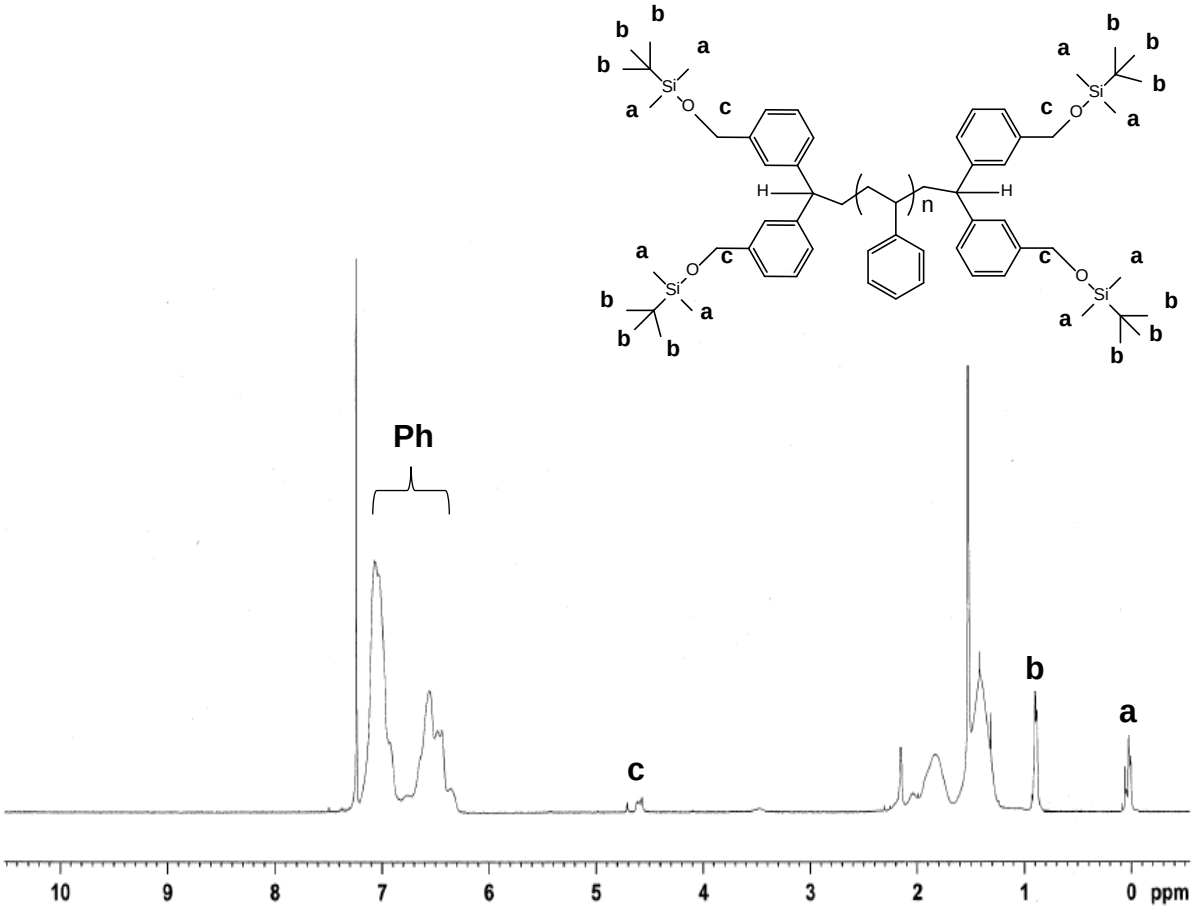


Figure 2.9.a. ^{1}H-NMR spectrum of **TBS-PS-TBS**.

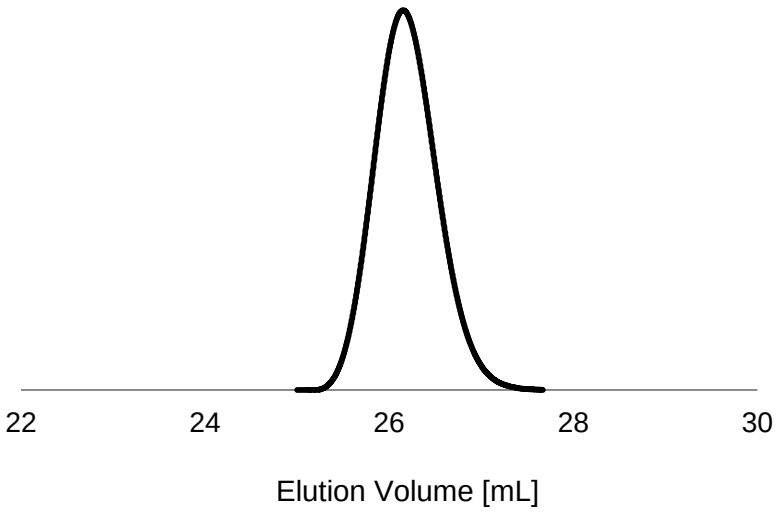
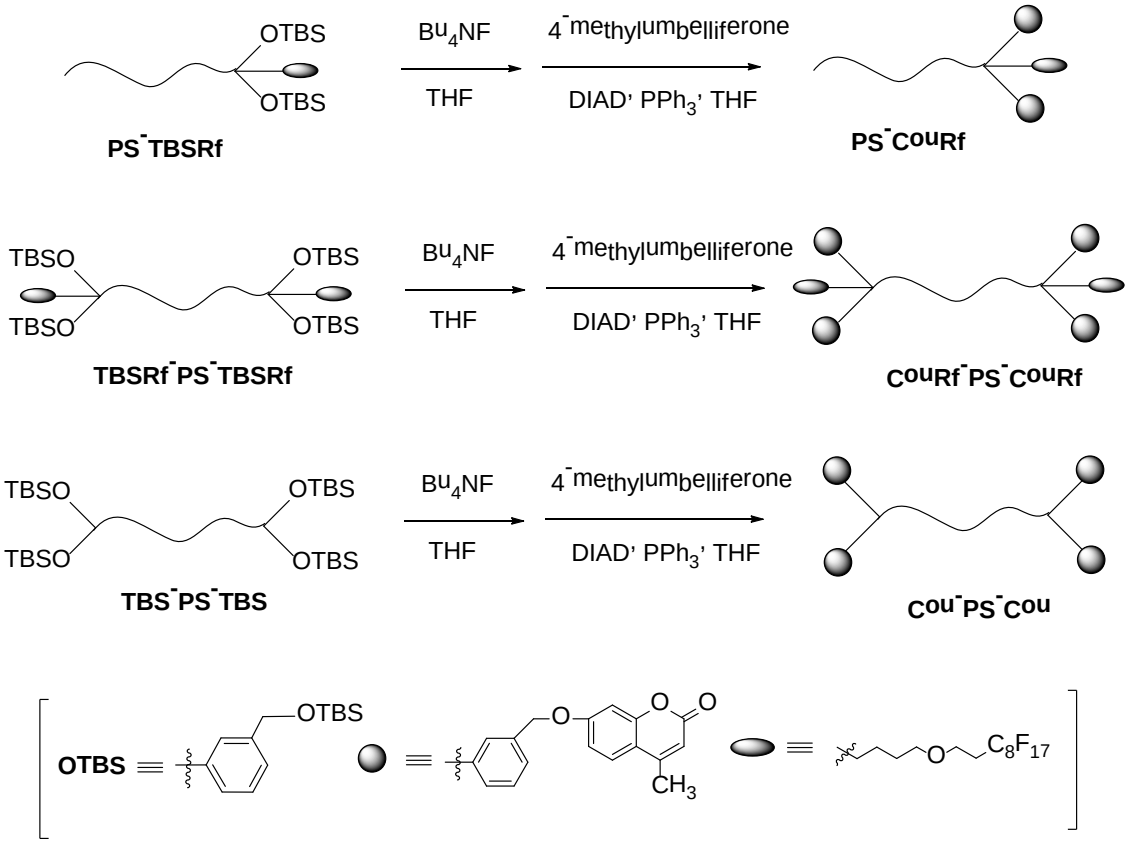


Figure 2.9.b. GPC curve of **TBS-PS-TBS**.

2.4.3. 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(光延反応)を用いてクマリン基の導入を行った。



片末端に TBS 基と Rf 基を同時に有する **PS-TBSRf** と両末端に TBS 基と Rf 基を同時に有する **TBSRf-PS-TBSRf**、さらに両末端に TBS 基のみを有する **TBS-PS-TBS** をそれぞれ脱保護後、4-Methylumbelliferone を用いクマリン基の導入を行った。脱保護反応後及び光延反応後の ^{1}H-NMR spectrum 及び GPC 曲線を (**Figure 2.10.a.**– **Figure 2.15.b.**) に示す。

○脱保護反応

ポリマー末端に導入された *tert*-Butyldimethylsilyloxy (TBS) 基の脱保護反応を行った。代表的な例を以下に示す。

100 mL ナス型フラスコに **PS-TBSRf** 1.14 g (0.196 mmol)を秤とり THF 13 mL に溶解させた。そこに $Bu_4NF \cdot 3H_2O$ 0.89 g (0.98 mmol) (TBS 基に対して 5 当量) を加え室温で 2 時間撹拌した。系の色は $Bu_4NF \cdot 3H_2O$ 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、溶液を大量の MeOH に注ぎポリマーを沈殿させた。多量の THF / 冷 MeOH へ注ぐ再沈殿操作を 2 回繰り返した後、Benzene 溶液から凍結乾燥を行い精製した。

TBSRf-PS-TBSRf 及び **TBS-PS-TBS** も上記と同様の方法で反応を行った。各ポリマーの当量比を **Table 2.4.4** に示す。

Table 2.4.4. Synthesis of chain-end-functionalized polystyrene's with hydroxyl groups.

type	polymer [mmol]	Bu_4NF [mmol]	THF [mL]	$M_n \times 10^{-3}$ calcd.	$M_n \times 10^{-3}$ obsd.[a]	M_w/M_n [b]
PS-OHRf	0.196	0.98	13	5.8	5.4	1.02
OHRf-PSOHRf	0.113	1.13	15	9.8	9.8	1.29
OH-PS-OH	0.070	0.70	10	7.2	7.1	1.12

[a] Determined by ^{1}H-NMR. [b] Determined by GPC.

○光延反応によるクマリン基の導入

代表的な例を以下に示す。

窒素雰囲気下、Benzene 溶液から凍結乾燥した **PS-OHRf** 0.33 g (0.056 mmol)、PPh_3 0.73 g (2.80 mmol) 、4-Methylumbelliferone 0.49 g (2.80 mmol)を 100 mL 二口ナス型フラスコに加え、精製 THF 14 mL に溶解させた。氷浴で 10 分間攪拌をした後、ジイソプロピルアゾジカルボキシレート(DIAD) 1.5 mL を 3 分間かけて滴定し、氷浴のまま 30 分間攪拌した。その後室温で 48 時間攪拌した。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、反応溶液を多量の冷 MeOH に注ぎ白色ポリマーを沈殿させて得た。THF / 冷 MeOH を用いた再沈殿操作を 2 回行い、Benzene 溶液から凍結乾燥により精製した。

OHRf-PS-OHRf 及び **OH-PS-OH** も上記と同様の方法で合成を行った。各ポリマーの当量比を **Table 2.4.5** に示す。

Table 2.4.5. Synthesis of chain-end-functionalized polystyrene's with coumarin groups.

type	polymer	PPh_3	4-methylumbelliferone	dry-THF	DIAD	$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n [b]
	[mmol]	[mmol]	[mmol]	[mL]	[mL]	calc.	obsd.[a]	
PS-CouRf	0.056	2.80	2.80	14	1.5	5.8	6.0	1.02
CouRf-PS-CouRf	0.065	3.25	3.25	15	1.7	10.4	11.0	1.29
Cou-PS-Cou	0.065	3.25	3.25	15	1.7	7.7	8.0	1.10

[a] Determined by ^{1}H-NMR. [b] Determined by GPC.

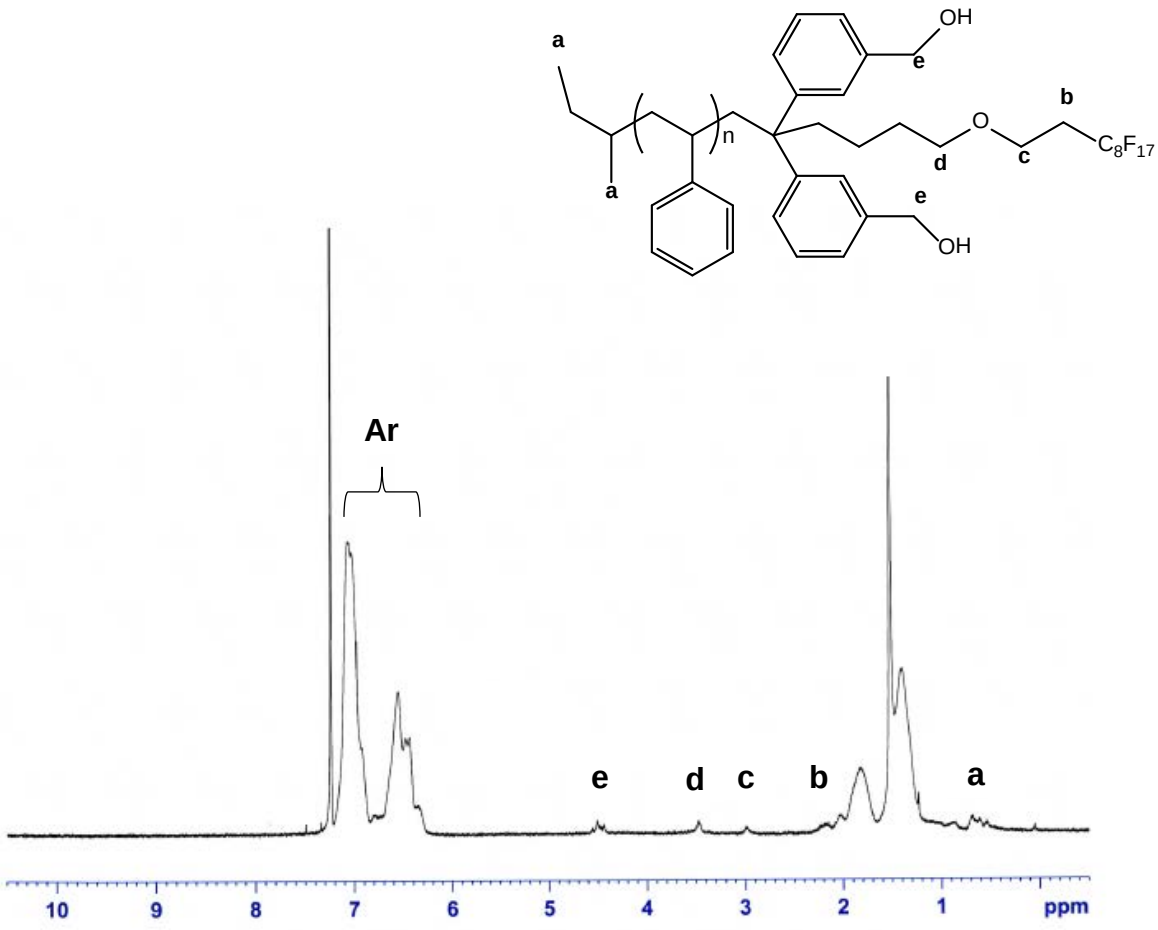


Figure 2.10.a. ^{1}H-NMR spectrum of **PS-OHRf**.

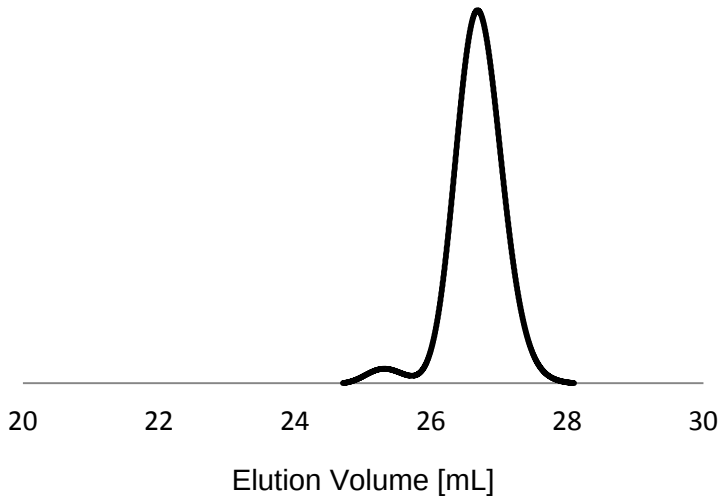


Figure 2.10.b. GPC curves of **PS-OHRf**.

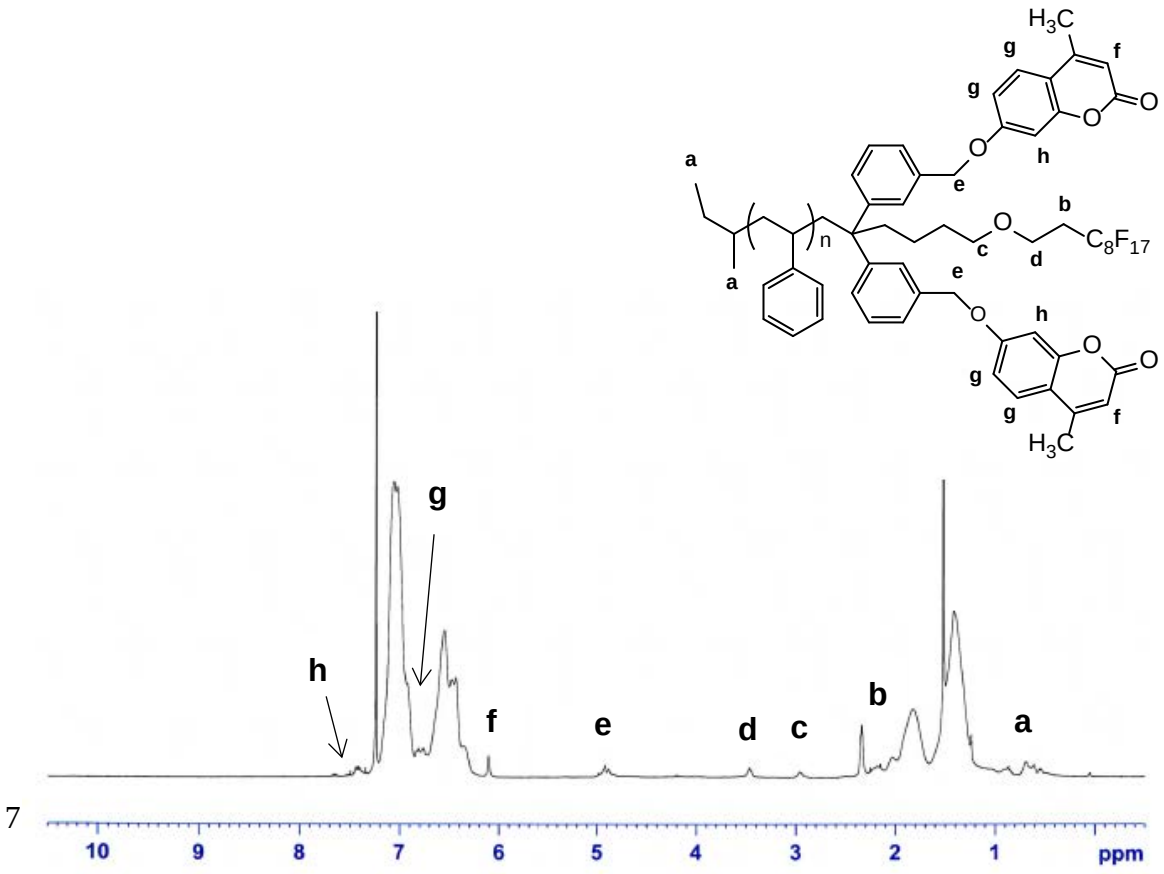


Figure 2.11.a. ^{1}H-NMR spectrum of **PS-CouRf**.

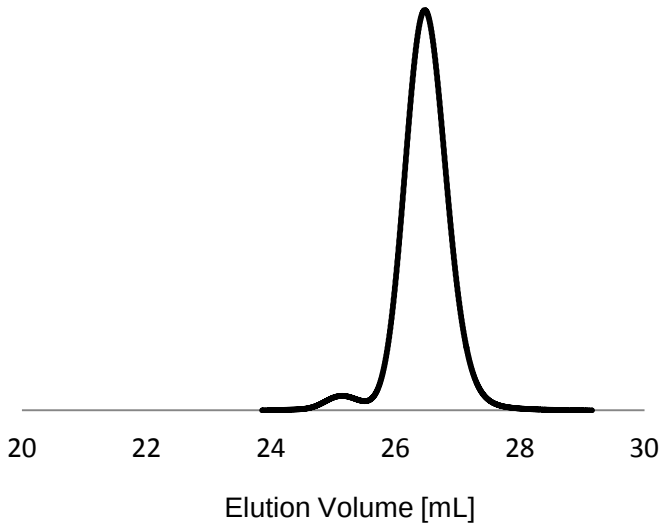


Figure 2.11.b. GPC curves of **PS-CouRf**.

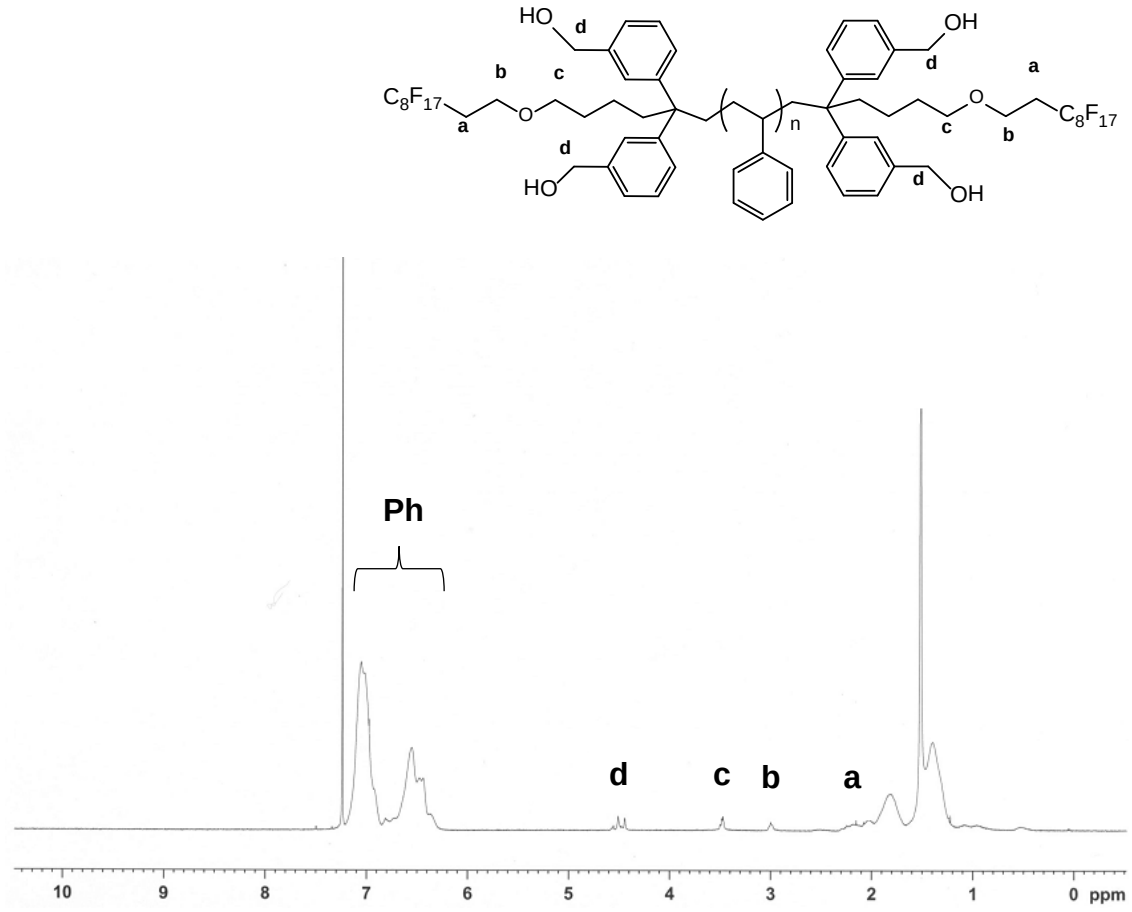


Figure 2.12.a. ^{1}H-NMR spectrum of **OHRf-PS-OHRf**.

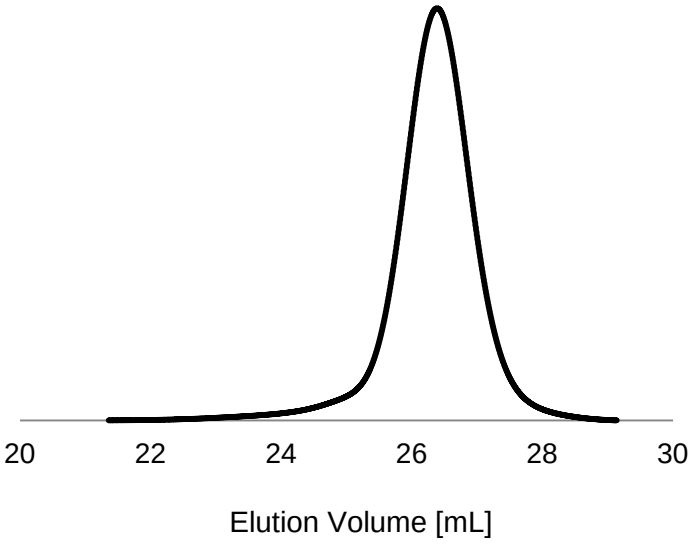


Figure 2.12.b. GPC curves of **OHRf-PS-OHRf**.

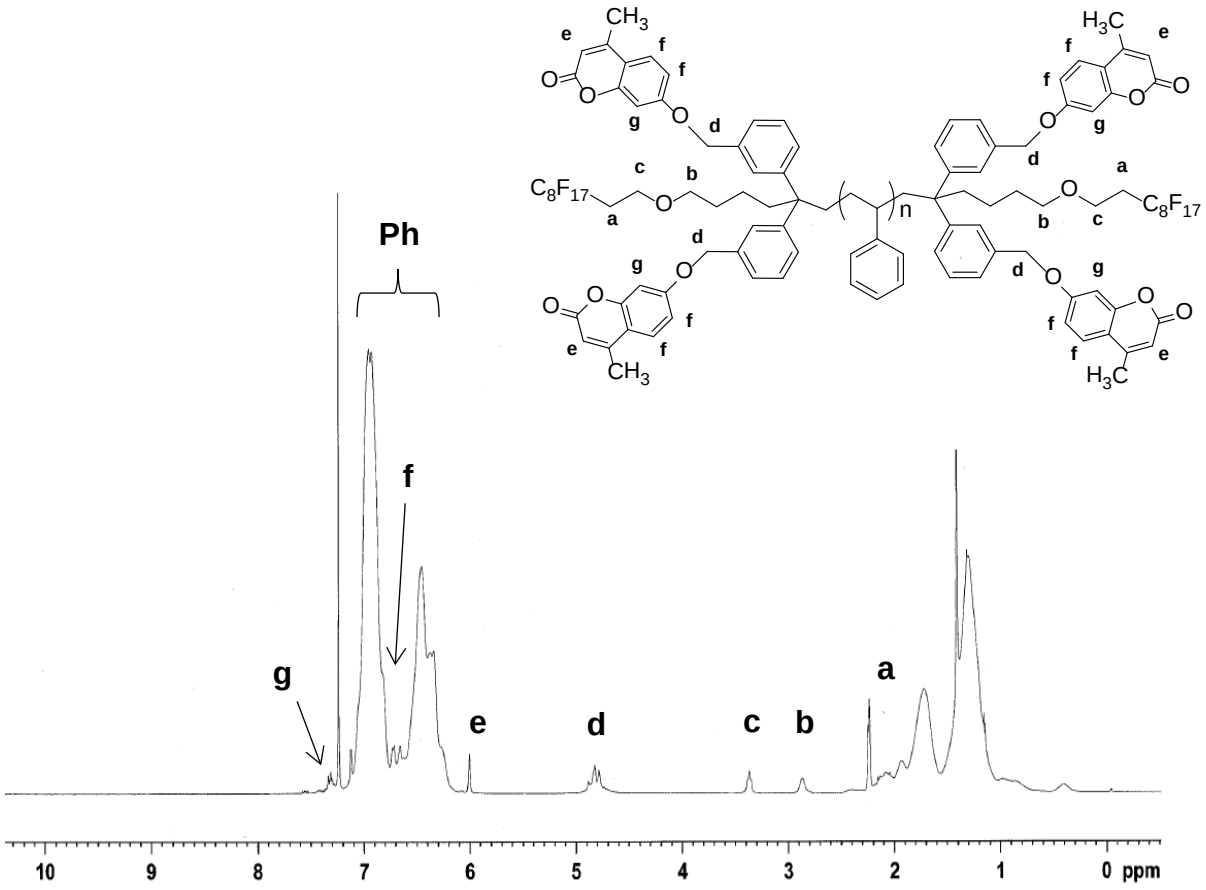


Figure 2.13.a. ^{1}H-NMR spectrum of **CouRf-PS-CouRf**.

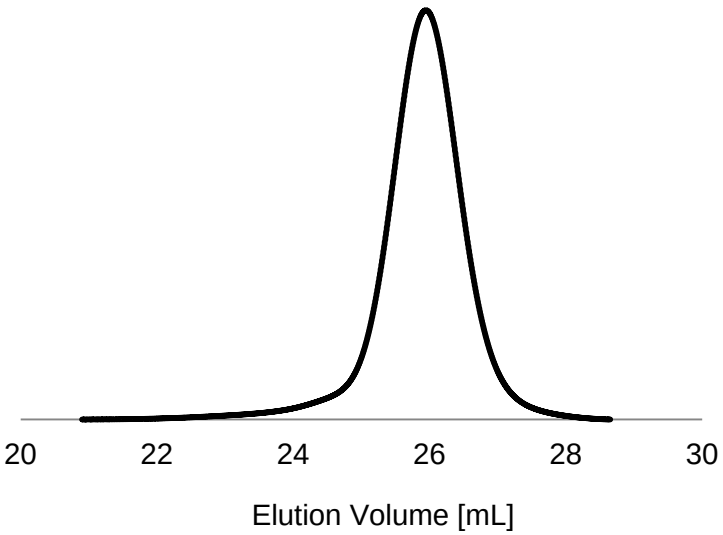


Figure 2.13.b. GPC curves of **CouRf-PS-CouRf**.

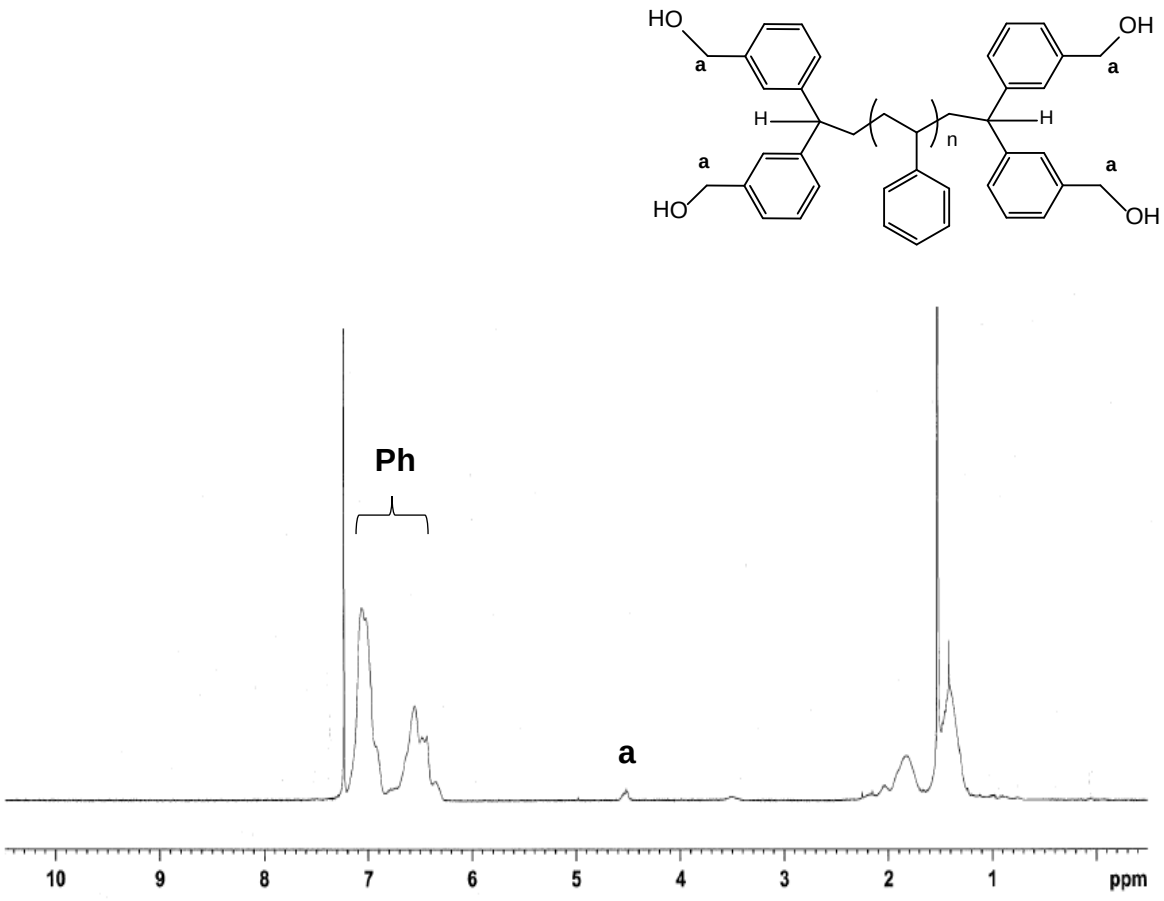


Figure 2.14.a. ^{1}H-NMR spectrum of **OH-PS-OH**.

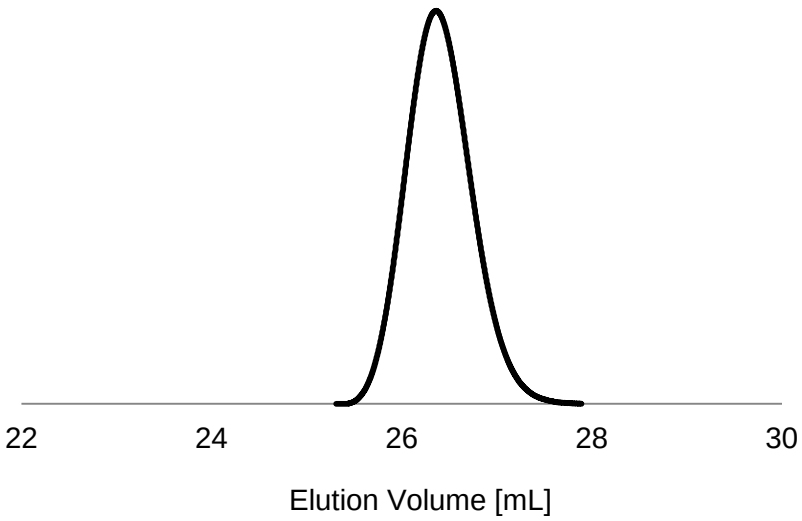


Figure 2.14.b. GPC curves of **OH-PS-OH**.

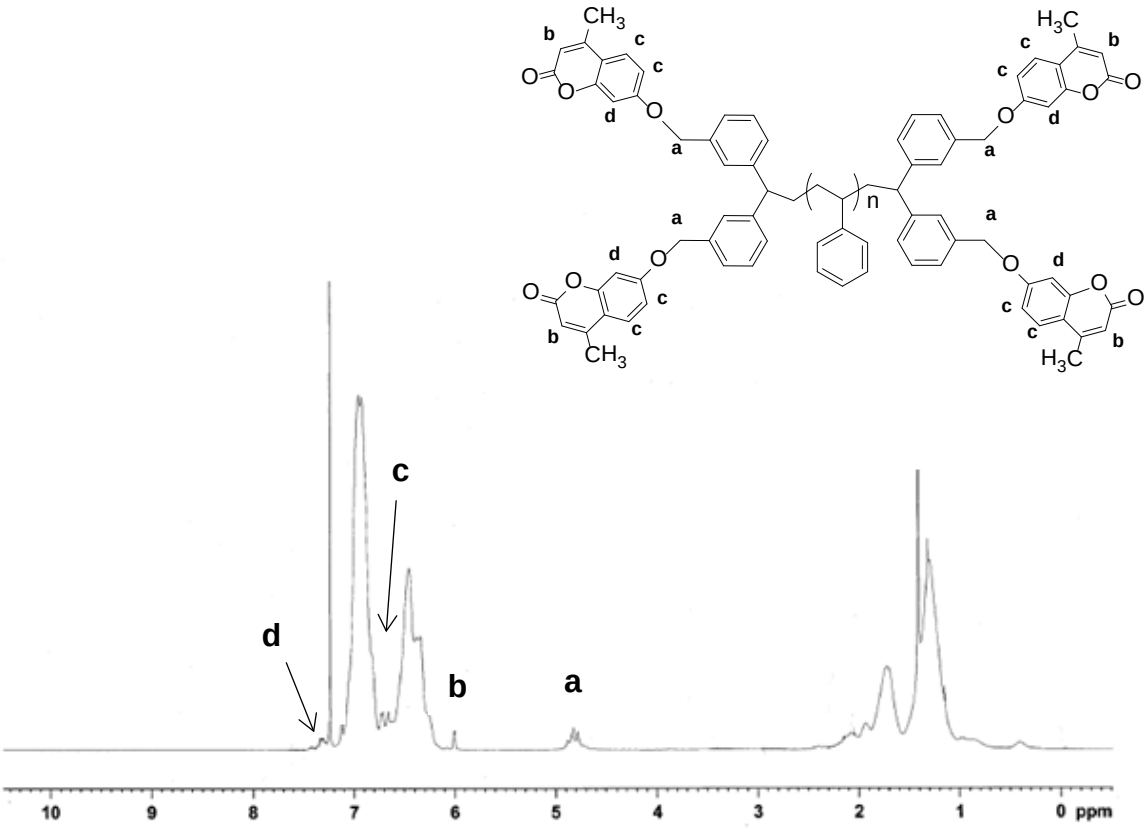


Figure 2.15.a. ^{1}H-NMR spectrum of **Cou-PS-Cou**.

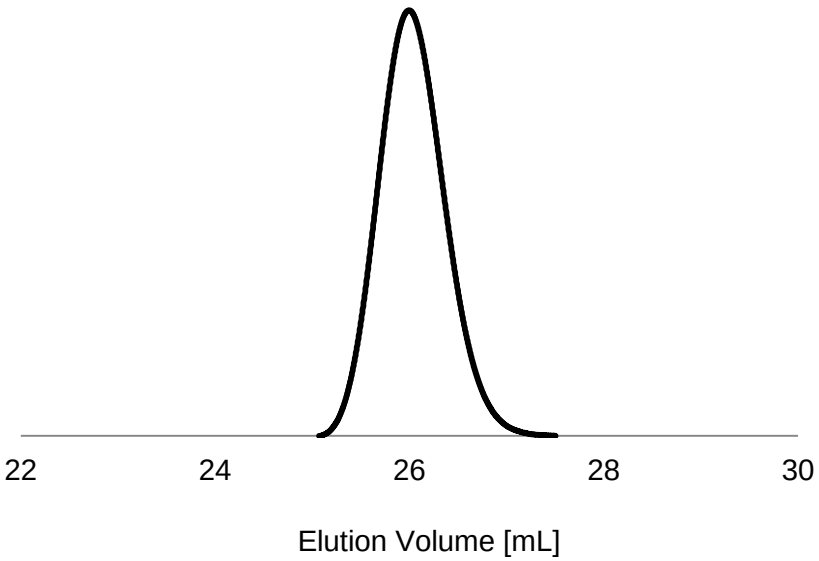


Figure 2.15.b. GPC curves of **Cou-PS-Cou**.

得られた3種類のポリマーの分子量、分子量分布、末端官能基の導入率を**Table 2.4.6** に示した。^{1}H-NMR spectrum よりクマリン基の導入の前後でベンジル位のプロトンのシグナルが 4.5 ppm から 4.9 ppm へ低磁場側にシフトしていることからクマリン基の導入が確認された。また、クマリン基の導入率は ^{1}H-NMR より 6.1 ppm のカルボニル基の隣に位置するプロトンのシグナルの積分強度比から定量的であることを確認した。**PS-CouRf** では、分子量 M_n=6,000、分子量分布 M_w/M_n=1.02、**CouRf-PS-CouRf** では、分子量 M_n=11,000、分子量分布 M_w/M_n=1.24、**Cou-PS-Cou** では、分子量 M_n=8,000、分子量分布 M_w/M_n=1.10 のポリマーを得た。反応前後で GPC 曲線は左にシフトしており、架橋等の副反応が起きていないことを確認した(**Figure 2.16.** – **Figure 2.18.**)。

Table 2.4.6. Synthesis of chain-end-functionalized polystyrene's with coumarin groups.

type	$M_n \times 10^{-3}$ [a]		M_w/M_n [b]	end-functionality [%] [a]	
	calc.	obsd.		Rf groups	coumarin groups
PS-CouRf	5.8	6.0	1.02	94.0	99.5
CouRf-PS-CouRf	10.9	11.0	1.24	96.5	98.5
Cou-PS-Cou	7.7	8.0	1.10	–	93.0

[a] Determined by ^{1}H-NMR [b] Determined by GPC.

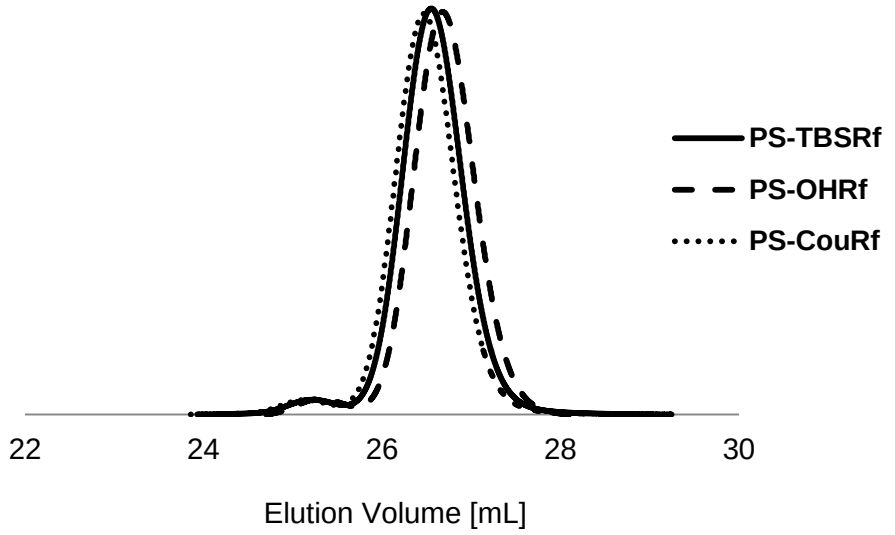


Figure 2.16. GPC curves of end-functionalized polystyrene after functional group transformations.

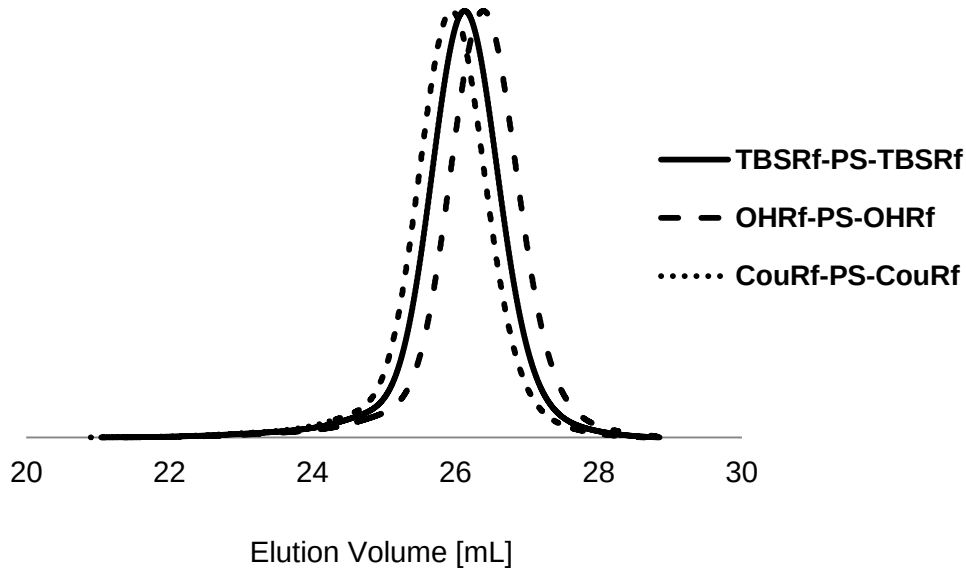


Figure 2.17. GPC curves of both-end-functionalized polystyrene after functional group transformations.

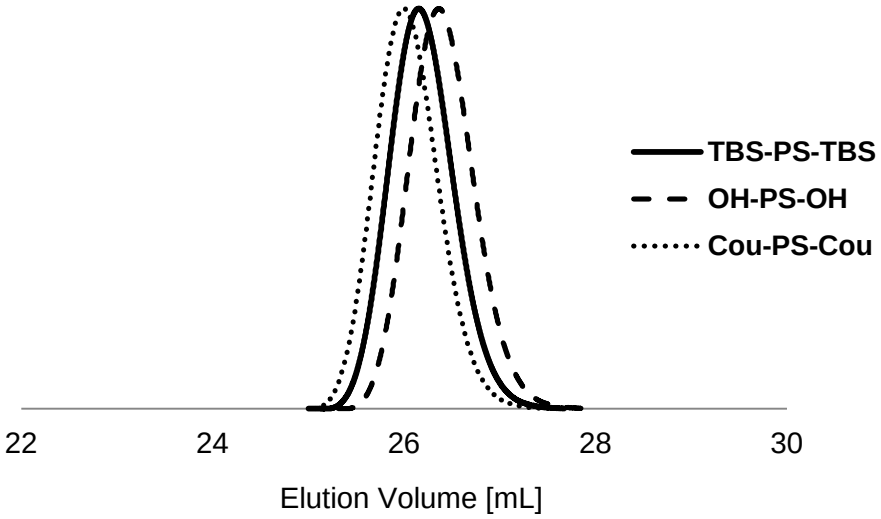
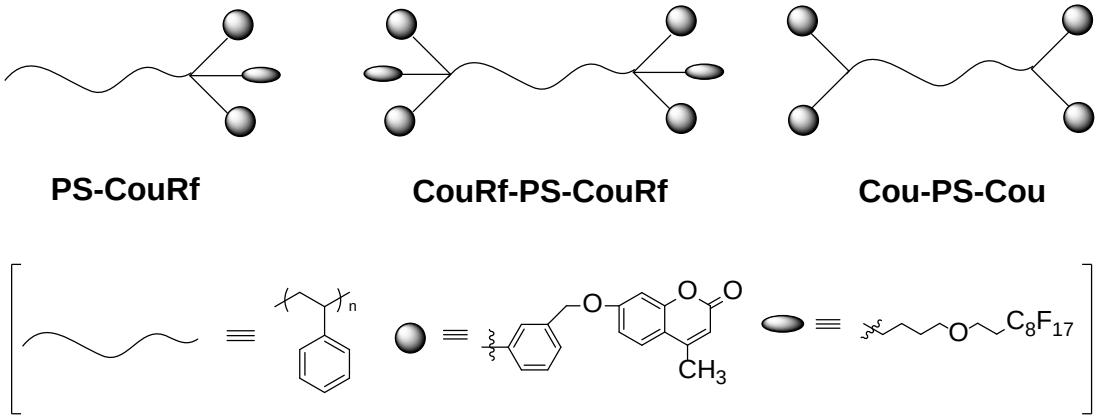


Figure 2.18. GPC curves of both-end-functionalized polystyrene after functional group transformations.

2.5. まとめ

本章では、片末端にクマリン基と Rf 基を同時に有するポリスチレン **PS-CouRf**、両末端にクマリン基と Rf 基を有するポリスチレン **CouRf-PS-CouRf**、両末端にクマリン基を有するポリスチレン **Cou-PS-Cou** の 3 種類の末端官能基化ポリマーの精密合成を試みた。

シリルエーテルを含む DPE 誘導体と Rf 基を有するハロゲン化アルキルを用いて、アニオンリビングポリマーとの定量的な末端官能基化反応を行った。次いでシリル基の脱保護反応により水酸基を再生し、光延反応によりクマリンの導入を行った。いずれのポリマーも定量的に官能基が導入され、設計通りの分子量と狭い分子量分布を有しており、末端官能基の導入率はほぼ定量的に進行していた。以上のことから目的ポリマーの精密合成に成功した。



第 3 章

末端にクマリン基と Rf 基を同時に有する ポリマーのフィルム表面構造解析

3.1. はじめに

本章では、第 2 章で得られた鎖末端に Rf 基とクマリン基を同時に有するポリスチレン **PS-CouRf**, **CouRf-PS-CouRf**、及びクマリン基のみを有するポリスチレン **Cou-PS-Cou** を用い(**Figure 3.1.**)、ポリマーフィルム表面の構造解析を行うことで、クマリン基の光二量化反応について詳細に検討する (**Figure 3.2.**)。

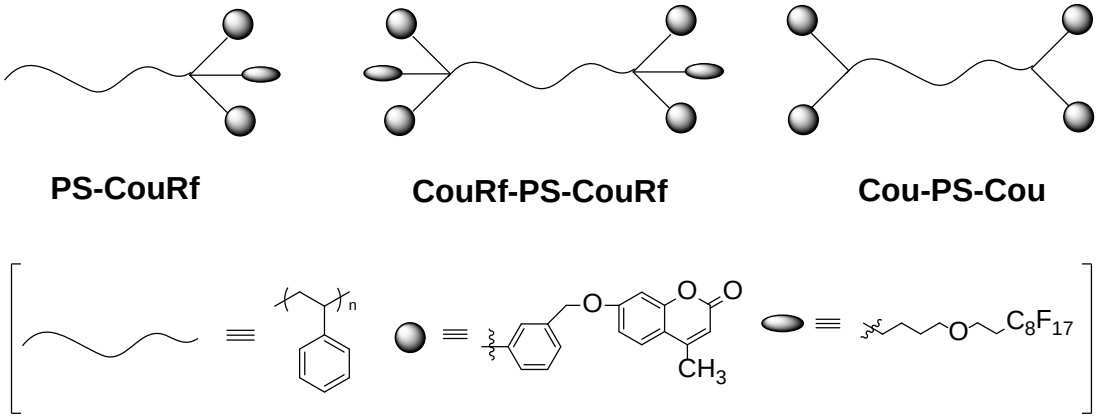


Figure 3.1. End-functionalized polystyrenes with both Rf and coumarin groups.

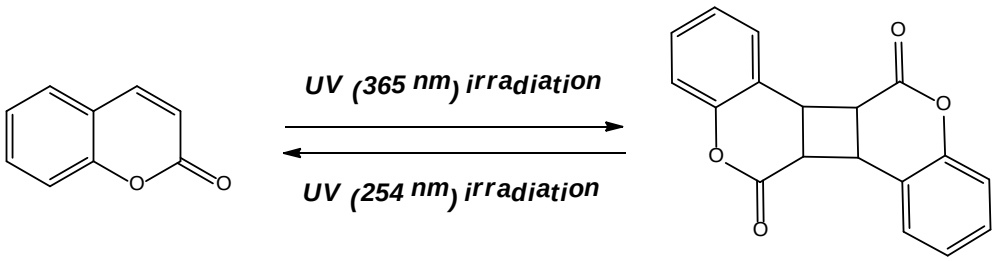


Figure 3.2. Reversible photo induced reaction of coumarin group.

ポリマーフィルム表面における光二量化反応の進行と二量化率を GPC 測定により調べる。さらに、蛍光分光光度計によるクマリン基特有の蛍光発光強度の経時変化を調べることで光二量化反応の進行を定量的に議論する。特に **CouRf-PS-CouRf** と **Cou-PS-Cou** フィルムの光二量化率の違いから、Rf 基が光二量化率に与える影響について検討する。また、外部環境変化によるフィルム表面の再構築について検討する。

3.2. 実験

○測定機器

・UV 照射

UV 照射ランプ USHIO, LED SPOT CURE SPL-2 を用い、365 nm, 70W の UV 光を照射した。なお、照射範囲が直径 1.5 cm となるようにチューブ先端とポリマーフィルムの距離を約 2 cm に固定した。

・GPC 測定

TOSOH HLC-8120 GPC を用いた。溶離液は THF とし、カラムオーブン温度を 40℃に設定し、送液速度は 1.0 mL/min とした。分析カラムには TOSOH TSKgel G5000H_{XL}、G4000H_{XL}、G3000$_{XL}$ 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、合成したポリマーの相対分子量(M_n)と分子量分布(M_w/M_n)を求めた。

・蛍光分光分析

日本分光 JASCO Spectra Meter FP-8300 を用いた。励起波長 365 nm、蛍光波長 387 nm に設定し、固体試料用セルを用い、試料室(12 mm)に直接カバーガラス(15 mm 丸型)上にキャストしたポリマーフィルムをセットし、3 時間の経時変化測定を行った。

・接触角測定

協和界面科学 FACE DMs-400 を用いた。液滴には、精製水又は dodecane を用

い、滴下量を 1.8 μL とした。解析は FAMAS ver.3.4.0 を使用し θ/2 法によって行った。同一サンプルで異なる 3 点を測定し、3 ヶ所の平均値とした。

・XPS 測定 (X-ray photoelectron spectroscopy)

PERKIN ELMER 5600 を用いた。モノクロ Al Kα 線、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、フィルム表面の元素分析を行った。サンプル表面と検出器のなす角度を変化させて、深さ方向解析を行った。なお、Take-Off Angle = 80°, 10°は、それぞれ 9.8 nm, 1.7 nm の深さに対応する。

〇フィルムの作成と表面処理

・ポリマーフィルムの調製

スピンコータ MIKASA, opticoat MS-A100 を用い、ポリマー溶液からカバーガラス(12 mm 丸玉)上に製膜した。

条件は、6wt% THF 溶液, 2500rpm, 20 sec, 減速時間 10 sec とした。

その後、室温でポリマーフィルムを 1 日風乾した。

・anneal 処理

EYELA VACCUM OVEN VOS-200SD を用い、高真空下、80℃で 1 時間 anneal 処理を行った。

・dodecane への浸漬処理

直径 3 cm のシャーレに 6 mL の dodecane を用意し、ここにポリマーフィルム

を 1 枚、ピンセットで静かに浸漬させた。シャーレでふたをし、室温で 1 分間または 30 分間浸漬することで、表面処理を行った。処理を行ったフィルムは一晩風乾後、表面評価に用いた。

〇光二量化率の決定法

・GPC を用いた方法

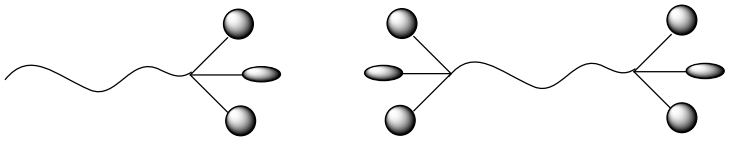
50 mL ナス型フラスコに THF 10 mL を量り取り、そこに UV 照射(365 nm, 20 min, 60 min or 120 min)を行ったポリマーフィルム 2 枚を加え、室温で 10 分間静置した。ガラス基板を取り出し溶液を減圧留去した。得られたポリマーの GPC 測定を行い、高分子量体側に出現したピークと主ピークの面積比から光二量化率を求めた。

・蛍光分光光度計を用いた光二量化率の決定

クマリン基を含む UV 未照射のポリマーフィルムを用いて 1 分毎に 3 時間、Em=387 nm (Ex=365 nm)の蛍光強度の経時変化を測定した。測定後、各ポリマーフィルムの蛍光強度の最大値を規格化(Excel 上で 8,000 に換算)し、横軸に時間、縦軸に蛍光強度をプロットした。グラフから経時変化に対する蛍光強度の減少率を調べ、その減少率からクマリン基の光二量化率を求めた。

3.3. クマリン基の光二量化における反応率

本節では、片末端官能基化ポリスチレン **PS-CouRf** と両末端官能基化ポリスチレン **CouRf-PS-CouRf** における光二量化率の比較を行った。



PS-CouRf **CouRf-PS-CouRf**

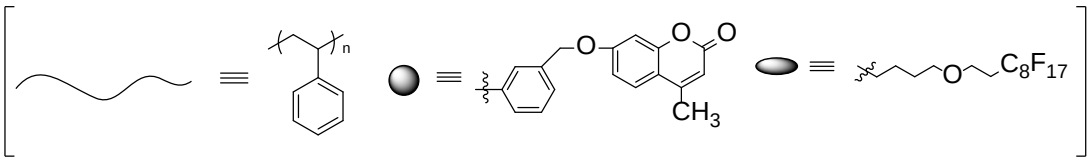
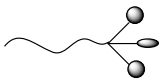


Table 3.1. Surface characterization of **PS-CouRf**, **CouRf-PS-CouRf** films

type	$M_n \times 10^{-3}$	Coumarin groups obsd. [calcd.] [a]	Rf groups obsd. [calced.] [a]	XPS Fluorine atomic % [b]
 **PS-CouRf**	6.0 [a]	2.00 [2]	0.95 [1]	5.3
CouRf-PS-CouRf	11.0 [a]	3.94 [4]	1.92 [2]	5.8

[a] Determined by ^{1}H-NMR. [b] Take-off-angle = 10°(1.7 nm depth)

GPC 測定の結果、全てのポリマーフィルムにおいて高分子量体の生成が確認された(**Figure 3.3.**)。まず **PS-CouRf** では、60 分間の UV 照射後得られた GPC カーブは二峰性を示した。それぞれのピークの分子量は M_n= 15,000 / 7,000 に相当することから、高分子量側のピークは二量化物に相当する。**PS-CouRf** は片末端に 2 つのクマリン基を有する構造であるため、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

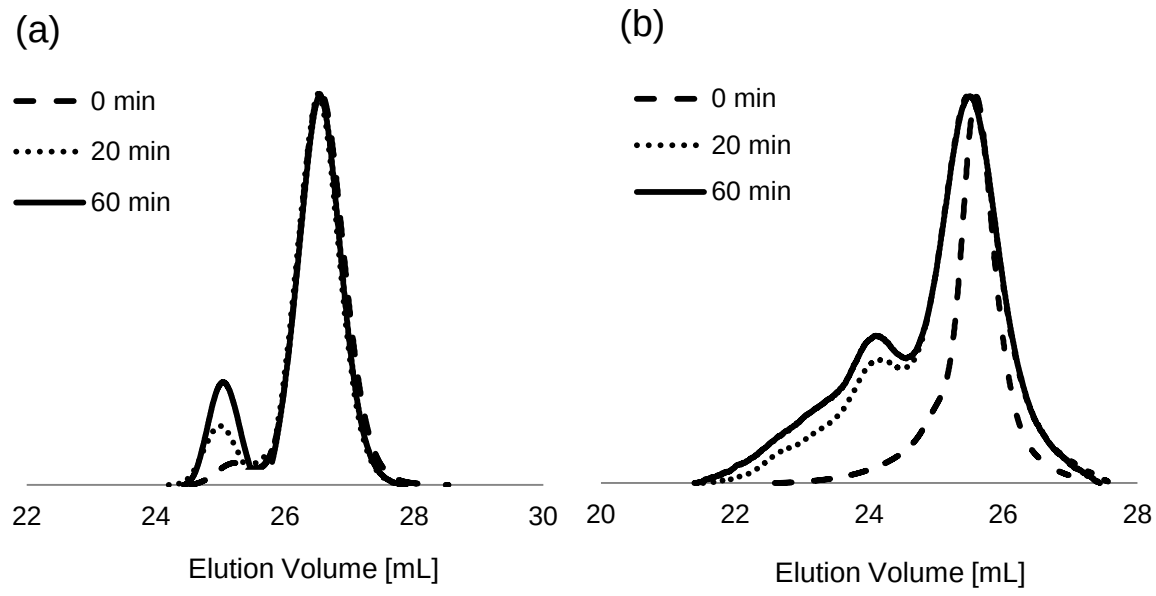


Figure 3.3. GPC curves of end-functionalized polystyrene with coumarin groups and Rf groups after UV irradiation (a) **PS-CouRf**, (b) **CouRf-PS-CouRf** .

成も予想されたが、主生成物は二量体であった。

二量体のピーク面積は、UV 照射時間と共に増大していることから、クマリン基の光二量化反応の進行がわかる。2 つのピーク面積比から求めた二量体の生成率は、UV 照射 20 分間で 23.4%、60 分間で 32.4%、120 分間で 32.7%であった。**Figure 3.4** は UV 照射時間に対するクマリン基の光二量化率の割合を表している。これより光二量化反応は、UV 照射時間に伴い 60 分間の UV 照射までは増加傾向にあったが、それ以降はほとんど進行していないことがわかる。これは 60 分間の UV 照射で約 30 %のクマリン基が光二量化されたことで、フィルム表面の分子鎖の運動性が大きく低下したためであると考えられる。

一方、両末端官能基化 **CouRf-PS-CouRf** フィルムにおいても UV 照射後、高分子量体の生成が確認された(**Figure 3.3.**)。**PS-CouRf** とは異なり、GPC カーブは多峰性であり、それぞれの分子量は大きい方から M_n= 40,000 / 27,000 / 18,000 /

10,000 に相当する。ベースポリマーの分子量 M_n=10,000 から考えると、高分子量側のピークは、二量体に加え、三量体や四量体に相当する高分子量体が形成されたと考えられる。また、ピーク面積比から求めた光二量化率は UV 照射 20 分間で 32.8%、60 分間で 37.8%、120 分間で 38.9%であった。光二量化反応は UV 照射時間の増加に伴い増加傾向が見られたが、60 分以降進行は見られなかった。すなわち、**CouRf-PS-CouRf** フィルムでは約 40%のクマリン基が光二量化を示したことでフィルム表面の分子運動性が大きく低下したと考えられる。

なお、XPS 測定よりいずれのポリマーフィルムの場合も、120 分間の UV 照射によって、酸素原子の存在率が高くなり、フィルム表面の酸化が起きていることが示唆された。

片末端官能基化 **PS-CouRf** フィルムでは 60 分間の UV 照射で光二量化率が約 30%であり、二量化はこれ以上進行しなかった。一方で、両末端官能基化 **CouRf-PS-CouRf** フィルムでは片末端官能基化 **PS-CouRf** フィルムと比較し、フッ素含有率はほぼ等しいにも関わらず、光二量化率は約 40%となり高い値を示した。これは **PS-CouRf** の場合、Rf 基と共に開始剤残基である *sec*-Bu 基もフィルム表面に濃縮したことが原因であると考えられる。*sec*-BuLi を開始剤として用いたポリマーは、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 **PS-CouRf** ではわずかに *sec*-Bu 基も表面濃縮したといえる。一方で、KNaph を開始剤として合成した **CouRf-PS-CouRf** では *sec*-Bu 基を持たないため、**PS-CouRf** に比べ Rf 基及びクマリン基がフィルム表面に濃縮しやすいため、高い光二量化率を示したと考えられる(**Figure 3.4.**)。

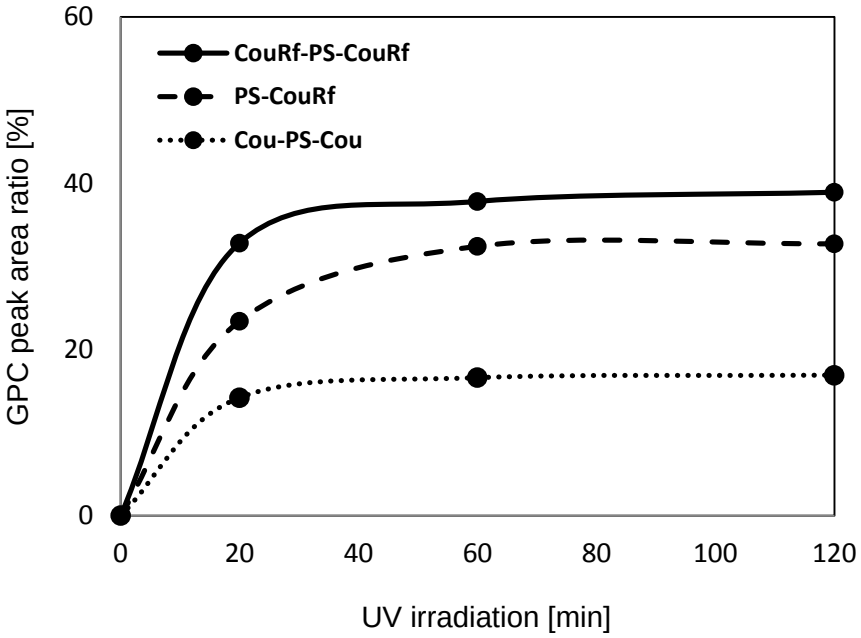
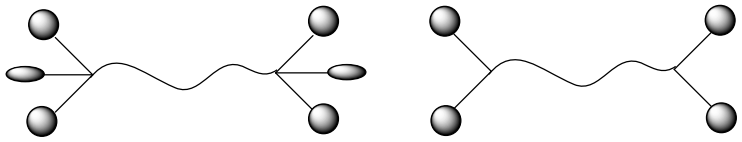


Figure 3.4. GPC peak area ratio of photodimerized polymers of **PS-CouRf**, **CouRf-PS-CouRf** and **Cou-PS-Cou**.

3.4. クマリン基の光二量化における反応場

前節では、片末端に Rf 基とクマリン基を有する **PS-CouRf** と両末端に有する **CouRf-PS-CouRf** を用い、クマリン基の光二量化率に与える官能基の導入位置の影響を明らかとした。本節では、両末端に Rf 基とクマリン基を同時に有する **CouRf-PS-CouRf** とクマリン基のみを含む **Cou-PS-Cou** の光二量化反応率を比較し、Rf 基が及ぼすクマリン基の反応性について議論する。



CouRf-PS-CouRf **Cou-PS-Cou**

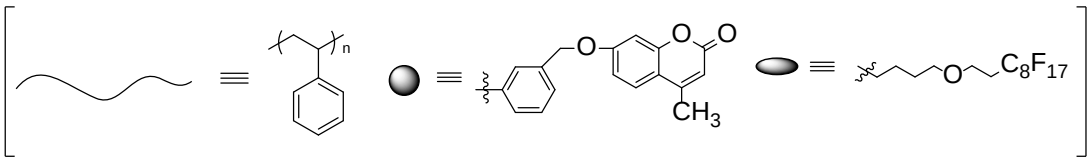


Figure 3.5 に示すように、両末端官能基化 **Cou-PS-Cou** フィルムではわずかにクマリン基の光二量化による高分子量体の生成が見られた。得られた GPC カーブは二峰性を示しており、それぞれの分子量は M_n= 18,000 / 9,000 であった。これより、ポリマーフィルム表面での光二量化反応による大部分の生成物は二量体の形成であることが確認された。また GPC カーブの面積比から求めた光二量化反応による二量体の生成率は 20 分間の UV 照射で 14.2%、60 分間の UV 照射で 16.6%、120 分間の照射では 16.9%であり、UV 照射時間を増加させても二量化率は変化しなかった。一方 3.3.節で述べたとおり、**CouRf-PS-CouRf** の UV 照射 60 分におけるカップリング率は 37.8%であった。すなわち、**Figure 3.4** に示すように、Rf 基を含む **CouRf-PS-CouRf** フィルムは Rf 基を含まない **Cou-PS-Cou** フィルムに比べ、光二量化の効率が約 2 倍であり、Rf 基の導入によって反応効率が向上することが示された。

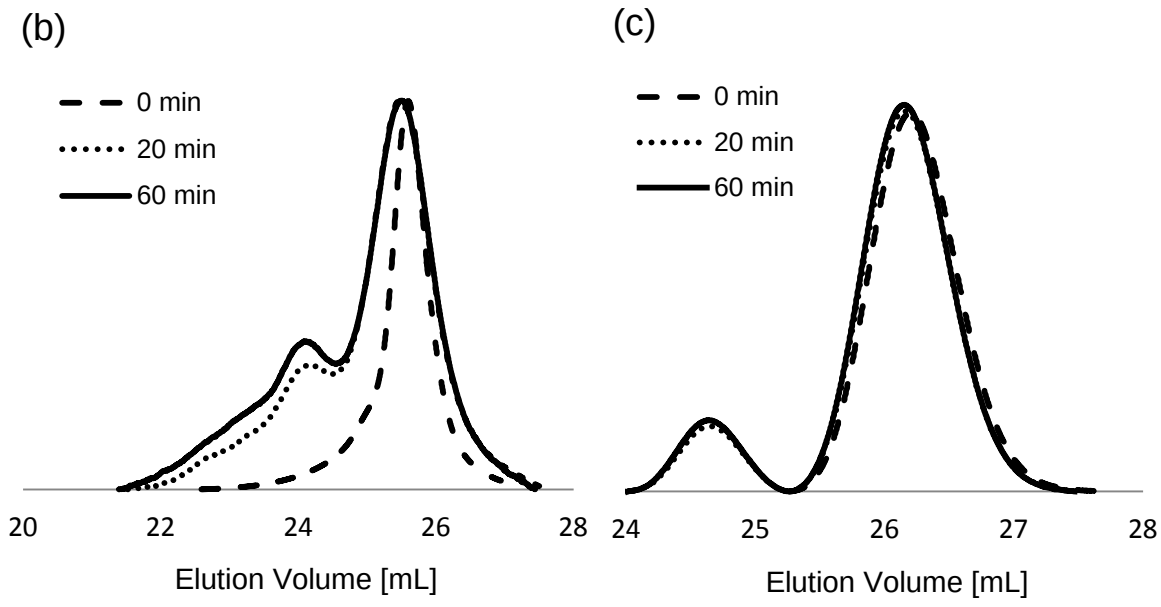


Figure 3.5. GPC curves of end-functionalized polystyrene with coumarin groups and Rf groups after UV irradiation (b) **CouRf-PS-CouRf** and (C) **Cou-PS-Cou**.

さらに、励起波長 365 nm、蛍光波長 387 nm における蛍光強度の経時変化測定を行った(**Figure 3.6.**)。なお、励起波長 365 nm はクマリン基の吸収波長、蛍光波長 387 nm はクマリン基を含む UV 未照射のポリマーフィルムの最大蛍光波長に相当する。吸収波長(365 nm)の UV 光を照射することにより、クマリン基が二量化し、蛍光波長がシフトするため単量体の最大蛍光値が減少することで反応の進行がわかる。3 時間ポリマーフィルムに光を連続的に照射し 1 分間隔でデータを収集した。

いずれの場合も照射時間に伴い、クマリン基の光二量化が進行して蛍光強度が減少した。蛍光強度減少率は 3 時間の照射で **CouRf-PS-CouRf** フィルムが 38.4%、**Cou-PS-Cou** フィルムは 21.1%であった。GPC 測定で得られたクマリン基の光二量化率は **CouRf-PS-CouRf** フィルムが 37.8%、**Cou-PS-Cou** フィルムが 16.6%であったことから、ほぼ同一の値が得られたことを確認した。また、**Cou-PS-Cou** フィルムよりも **CouRf-PS-CouRf** フィルムにおいて蛍光強度が大きく減少している。これは Rf 基によりクマリン基が効率良く二量化反応を起こしているためであると考えられる。Rf 基を持たない **Cou-PS-Cou** については、クマリン基がフィルム中に分散しているため光二量化反応は 20%程度で収束してしまう。これに対し、次節で述べるとおり、XPS 測定の結果から **CouRf-PS-CouRf** の Rf 基がフィルム表面に濃縮していることは明らかである。従って、Rf 基の近傍に位置するクマリン基もフィルム表面に存在していることは明らかであり、**CouRf-PS-CouRf** では表面に Rf 基と共に濃縮したクマリン基が効率的に光二量化反応を起こすことが示された。

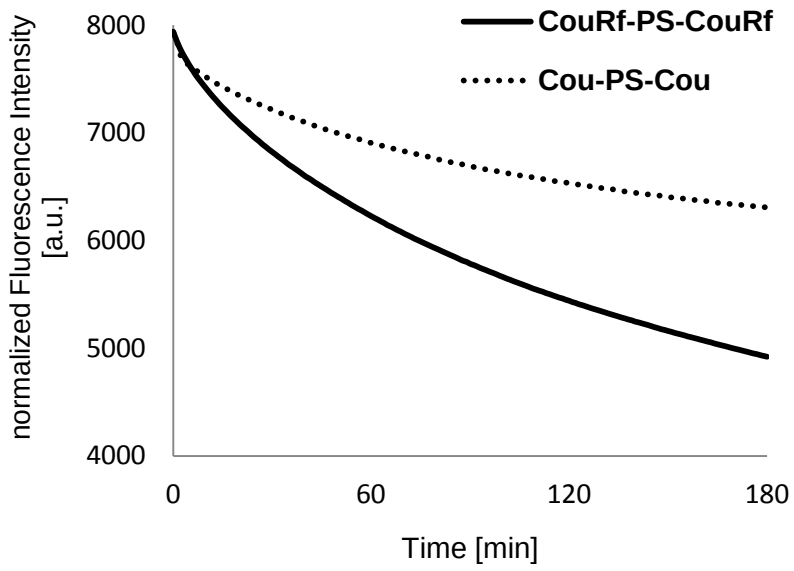


Figure 3.6. Fluorescence intensity of **CouRf-PS-CouRf** and **Cou-PS-Cou** polymer films.

3.5. ポリマーフィルムの表面構造解析

本節では、接触角測定及び XPS 測定の結果から、UV 照射前後におけるポリマーフィルム表面の元素組成と特性(撥水・撥油性)を評価し、クマリン基の光二量化反応に伴うフィルム表面の構造形成について詳細に検討する。

接触角測定では、UV 照射時間に対するポリマーフィルム表面の撥水・撥油性の変化を調べる。また、**CouRf-PS-CouRf** と **Cou-PS-Cou** フィルムを用いて dodecane 液滴の経時変化を比較することで、Rf 基の有無による撥油性表面の維持について検討する。

XPS 測定を用いたフィルム最表面の元素分析では、最表面におけるフッ素原子の表面濃縮挙動に及ぼすクマリン基の光二量化反応の影響について議論する。

Table 3.2. Surface characterization of **PS-CouRf**, **CouRf-PS-CouRf** and **Cou-PS-Cou** films

type	$M_n \times 10^{-3}$	Coumarin functionality obsd. [calcd.] [a]	Rf functionality obsd. [calced.] [a]	UV irradiation [min]	photo-cross-linking ratio[%] [b]	contact angle [deg] water	contact angle [deg] dodecane	XPS atomic % [c d] C	XPS atomic % [c d] F	XPS atomic % [c d] O
PS-CouRf	6.0 [a]	2.00 [2]	0.95 [1]	0	0	100.9	10.5	88.9	8.2	2.9
				20	23.4	103.3	13.3	89.5	8.2	2.3
				60	32.4	103.1	16.2	88.2	8.3	3.5
CouRf-PS-CouRf	11.0 [a]	3.94 [4]	1.92 [2]	0	0	94.6	23.8	83.9	10.7	5.4
				20	32.8	95.8	27.0	81.1	13.4	5.5
				60	37.8	104.0	28.2	80.6	14.4	5.1
Cou-PS-Cou	8.0 [a]	3.72 [4]	-	0	0	106.1	6.7	-	-	-
				20	13.3	105.7	9.1	-	-	-
				60	16.6	108.2	9.6	-	-	-
PS	9.0 [a]	-	-	-	-	87.8	N/D	-	-	-

[a] Determined by ^{1}H-NMR. [b] Determined by GPC. (See text for details) [c] Take-off angle = 10°(1.7 nm depth)

[d] Calculated atomic composition (C/F/O) of **PS-CouRf** and **CouRf-PS-CouRf** were (93.3/5.3/1.4) and (89.4/5.8/5.4) respectively.

まず、片末端に Rf 基とクマリン基を同時に有する **PS-CouRf** フィルムを用いて検討した。接触角測定では Rf 基の存在により、予想通り polystyrene フィルム(87.8°)よりも高い水の接触角の値(100.9°)を示した。UV 照射後の接触角は 103.1°であり、大きな変化は観察されなかった。一方、dodecane を液滴に用いた場合は、polystyrene フィルム表面が完全に dodecane で覆われてしまったことに対し、**PS-CouRf** フィルムの接触角は 10.5°であり、わずかに撥油性表面の形成が示された。さらに、UV 照射時間に伴い接触角の値が徐々に大きくなり、60 分間の照射で接触角が 16.2°まで向上した。Polystyrene が親油性であるにも関わらず、撥油性が向上したのは、クマリン基の光二量化によりフィルム表面で Rf 基が固定されたためであると考えられる。同じフィルムを用いた XPS 測定では、Bulk 値(化学組成から求めた計算値)と比較し、anneal 後のフィルムであっても最表面におけるフッ素原子の割合が 5.3%から 8.2%に増加している。また UV 照射後のフィルムは、照射時間に関わらずフッ素原子の割合はほぼ等しい。これより、UV 照射前に **PS-CouRf** フィルム表面に濃縮した Rf 基は照射後もそのまま表面に残存し続けていることが示された。また、UV 照射後に酸素原子の著しい増加が見られないことから 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。これらの結果から、わずかなフッ素含有量であっても UV 照射を行うことでクマリン基が光二量化を示し、撥油性が向上することが示唆された。

次に両末端に Rf 基とクマリン基を同時に有する **CouRf-PS-CouRf** フィルムの接触角は、**PS-CouRf** と同様、polystyrene(87.8°)フィルムよりも高い値(94.6°)を示した。また、水の接触角は UV 照射時間を徐々に増加させると、60 分間で 94.6°から 104.0°まで向上した。さらに dodecane の接触角についても UV 照射時間に伴い値が徐々に大きくなり、UV 未照射の状態では 23.8°であったが 60 分間の UV 照射で 28.2°まで向上した。これは Rf 基を両末端に有すること、そして前節

で議論したとおりクマリン基がフィルム表面で効率良く光二量化反応を起こしたためであると考えられる。XPS 測定では、Bulk 値と比較して UV 照射前後でいずれのフィルムも最表面におけるフッ素原子の割合が 5.8 %から 14.4 % にまで増加しており、Bulk の値と比較し約 3 倍のフッ素原子の表面濃縮が示された。また **PS-CouRf** と同様、フィルム最表面におけるフッ素原子の割合は、UV 照射前 10.7%、UV 照射後 14.4%であり、値はほとんど変化が見られないため、照射前に **CouRf-PS-CouRf** フィルム表面に濃縮した Rf 基は照射後もそのまま表面に残存し続けていることが示された。また、UV 照射後に酸素原子の割合は Bulk 値とほぼ値が一致していることから、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。これより、**PS-CouRf**、**CouRf-PS-CouRf** 共に XPS 測定の結果から、3.3. 節で述べたとおり、表面組成が等しいにも関わらず、撥水・撥油性が向上したことはクマリン基の光二量化による分子運動性の低下が起こったためであると考えられる。

なお、Rf 基を持たない **Cou-PS-Cou** フィルムでは、水の接触角については UV 照射時間を増加させても 106.1°から 108.2°であり、ほとんど変化が見られなかった。しかし dodecane を液滴に用いた測定では、滴下 20 秒後の接触角の値は、UV 照射に関わらず撥油性を示さず、フィルム表面が完全に dodecane に覆われてしまった。これより Rf 基が存在することによって、撥油性を示すことが明らかとなった。

さらに詳細に検討するために、**CouRf-PS-CouRf** と **Cou-PS-Cou** フィルムを用い、UV 未照射、及び 60 分間 UV 照射を行ったサンプルについて、dodecane を液滴に用いた接触角測定を行った。さらに、次節で詳細に示す外部環境応答性を調べるために、**CouRf-PS-CouRf** フィルムを用い、dodecane への浸漬処理を行った。30 分間浸漬したフィルムについて滴下 20 秒後の **CouRf-PS-CouRf** フィルムの接触角の値を、60 分間 UV 照射を行ったフィルムは●、UV 未照射のフィルムは▲で示した(**Figure 3.7.**)。いずれのフィルムも滴下直後(0 sec)と滴下 20 秒後(20 sec)における dodecane の液滴形状を **Figure 3.8** に示した。

CouRf-PS-CouRf フィルムでは、UV 未照射のフィルムが 24.2°、UV 照射したフィルムが 28.2° を示し、UV 照射に関わらず滴下 20 秒後まで接触角が一定の値を示していた。しかし、**Cou-PS-Cou** フィルムでは UV 照射に関わらず滴下直後は 30° 付近で高い接触角の値を示したが、滴下 20 秒後には明確な液滴の形状は保たれていなかった。おそらく、**CouRf-PS-CouRf** フィルムは GPC 測定や蛍光分光分析で得られたように、クマリン基が効率良く光二量化を示し、二量化率が高いためにフィルム表面における Rf 基が固定され、撥油性の維持が可能であったと考えられる。一方、Rf 基を含まない **Cou-PS-Cou** フィルムではクマリン基がフィルム中に分散しており、光二量化反応は 20%程度で収束しているため、撥油表面が形成されなかったと考えられる。

さらに、**CouRf-PS-CouRf** フィルムを UV 未照射、及び 60 分間 UV 照射したフィルムを dodecane に 30 分間浸漬させた場合について議論する。60 分間 UV 照射したフィルムはクマリン基が光二量化を示すことにより表面における Rf 基が固定され、30 分間の dodecane 浸漬後も高い撥油性を示していた。しかし、UV 未照射のフィルムについては dodecane への浸漬処理を行うと完全に撥油性が解

消してしまった。すなわち、撥油性を維持し続けるためには、ポリマー鎖に Rf 基を有すること、クマリン基がフィルム表面で効率良く光二量化反応を示すことが不可欠であることが示された。

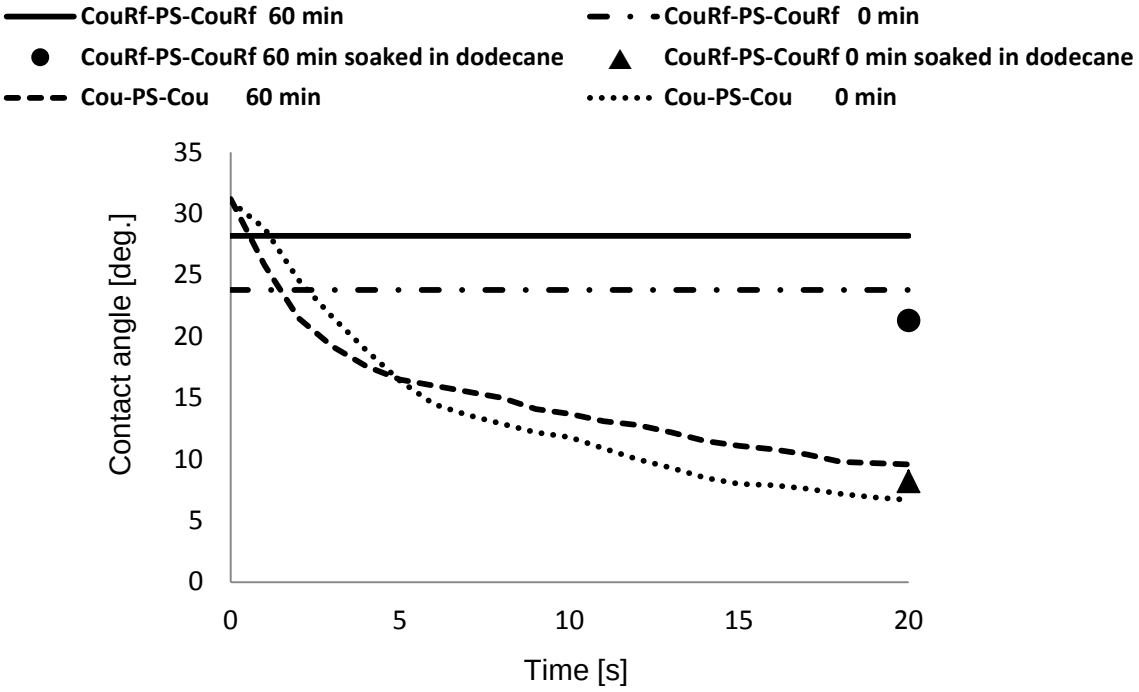


Figure 3.7. Time-dependence on contact angle of dodecane droplet.

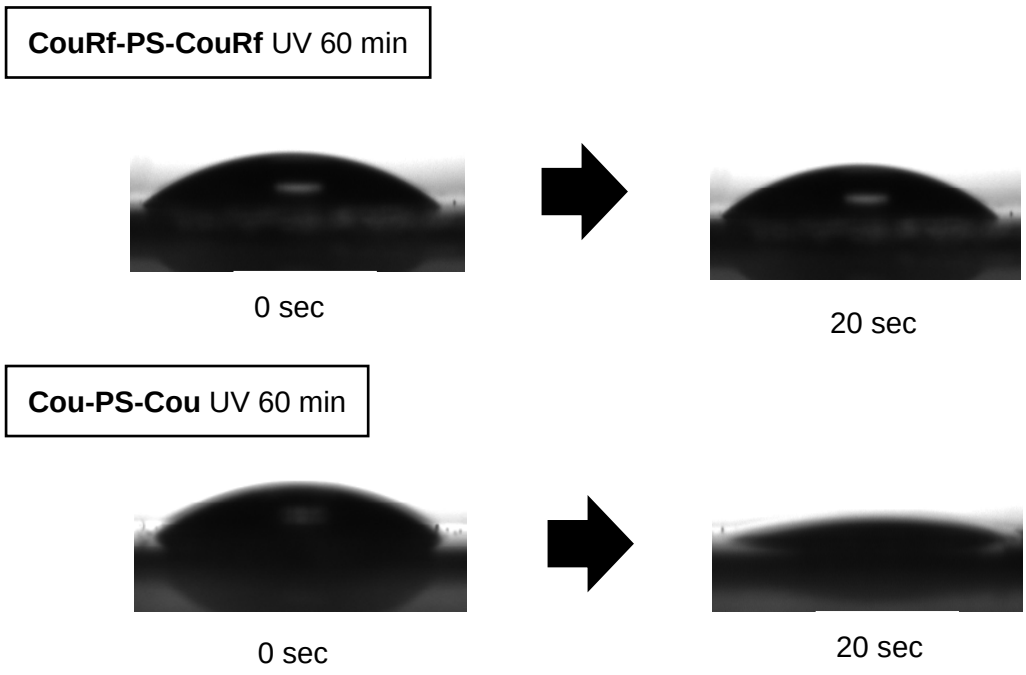


Figure 3.8. Contact angles of dodecane droplet

3.6.　dodecane 浸漬処理によるフィルム表面の再構築

本節では、外部環境変化、特に dodecane を用いたフィルム表面の再構築におけるクマリン基の影響について検討した。

PS-CouRf、**CouRf-PS-CouRf** それぞれのポリマーフィルムにおいて、UV 未照射及び UV 照射を行ったフィルムサンプルを dodecane に 30 分間浸漬させ、表面処理を行った。表面処理を行ったフィルムは一晩風乾後、接触角測定及び XPS 測定により表面構造解析を行った。

dodecane への浸漬処理を行った **PS-CouRf** 及び **CouRf-PS-CouRf** の各ポリマーフィルムの表面構造解析の結果を **Table 3.3** に示す。60 分間 UV 照射を行ったフィルムと UV 未照射のフィルムをそれぞれ dodecane により浸漬処理し、クマリン基の光二量化がフィルム表面の安定化に与える影響について検討した。なお、コントロール実験として dodecane への浸漬処理を行っていないフィルムについても合わせて評価した。

接触角測定の結果、dodecane への浸漬処理後、UV 未照射の場合、**PS-CouRf** フィルムについては、接触角が 10.5° からとほぼ 0°となり完全に dodecane で覆われた状態になった。また、**CouRf-PS-CouRf** フィルムでは、接触角の値が 23.8° からほぼ 0°となり、撥油性が解消してしまった。一方、UV 照射を行った場合は、**PS-CouRf** フィルムでは未照射の時と同様に、滴下直後にはフィルム表面全体が dodecane に覆われてしまったことに対し、**CouRf-PS-CouRf** フィルムについては 60 分間の UV 照射を行うと dodecane に 30 分間浸漬処理を行った後でも 21.3°の接触角の値を示し、撥油性が保たれた。さらに XPS 測定の結果、dodecane への浸漬処理後、**PS-CouRf** フィルムでは最表面におけるフッ素原子の割合は UV 照射に関わらず大きく低下したが、**CouRf-PS-CouRf** フィルムでは UV 照射を行った場合、最表面におけるフッ素原子の割合は大きく低下しなかった。これらの結果から、**PS-CouRf** フィルムはフッ素原子の割合が少ないこと、クマリン基の光二量化率が低いこと、そして UV 照射に関わらず撥水・撥油性が低いことからクマリン基の効果を充分には発揮出来なかったと考えられる。

一方、**CouRf-PS-CouRf** フィルムでは UV 未照射の場合、dodecane への浸漬処理を行うとフィルム最表面におけるフッ素原子の割合が大きく低下し、dodecane に完全に覆われてしまった。一方で UV 照射後の場合は、dodecane 浸漬後の接触角測定では 28.2°から 21.3°までの低下が見られたが、大きく撥油性は低下しな

かった。また XPS 測定において、最表面におけるフッ素原子の割合は大きく低下しなかった。これより dodecane への浸漬処理を行っても、表面特性にほとんど変化が見られないため、撥油性表面が形成されたと考えられる。すなわち、dodecane への浸漬処理によるフィルム表面の再構築が起こらなかったことから、クマリン基の光二量化により安定な撥水・撥油表面の形成に成功したことが示された。

また、いずれのフィルムも dodecane への浸漬処理後において Bulk 値に比べ、ポリマーフィルム最表面のフッ素原子の割合は高い値を示した。これより、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。

以上の結果より、ポリマーフィルムを dodecane へ浸漬すると、フィルム表面と dodecane との接触界面の自由エネルギーを最小化する力が働くため、分子運動が起こり、親油性である Polystyrene 鎖がフィルム表面に現れてしまう。その結果、撥油性の低下、及びフィルム表面におけるフッ素原子の表面濃縮が解消されることが考えられる。UV 照射を行いクマリン基の光二量化反応を起こし、フィルム表面の分子運動性を低下させることで表面における撥油性の低下を防ぎ、Rf 基の表面濃縮の維持が可能であることが示された。

Table 3.3. Stability of **PS-CouRf**, **CouRf-PS-CouRf** and **Cou-PS-Cou** films surface

type	$M_n \times 10^{-3}$	Coumarin functionality obsd. [calcd.] [a]	Rf functionality obsd. [calced.] [a]	UV irradiation [min]	photo-cross-linking ratio [%] [b]	Surface treatment [c] C.A. of dodecane [deg.] before / after [difference]	Surface treatment [c] XPS fluorine atomic % [d e] before / after [difference]
PS-CouRf	6.0 [a]	2.00 [2]	0.95 [1]	0	0	10.5 / N/D [N/D]	8.2 / 5.0 [-3.2]
				60	32.4	16.2 / N/D [N/D]	8.3 / 6.1 [-2.2]
CouRf-PS-CouRf	11.0 [a]	3.94 [4]	1.92 [2]	0	0	23.8 / N/D [N/D]	10.7 / 6.0 [-4.7]
				60	37.8	28.2 / 21.3 [-6.9]	14.4 / 10.5 [-3.9]

[a] Determined by ^{1}H-NMR. [b] Determined by GPC (See text for details). c Polymer films were soaked in dodecane at r.t. for 30 min. [d] Take-off angle = 10° (1.7 nm depth) [e] Calculated atomic composition (C/F/O) of **PS-CouRf** and **CouRf-PS-CouRf** were (93.3/5.3/1.4) and (89.4/5.8/5.4) respectively.

3.7. まとめ

本章では、以下に示すポリマー(**Figure 3.9.**)を用い、クマリン基の光二量化の反応率及び反応場について議論した。また、二量化反応を用いた撥水・撥油表面の形成と、dodecane を用いた外部環境応答性について検討した。

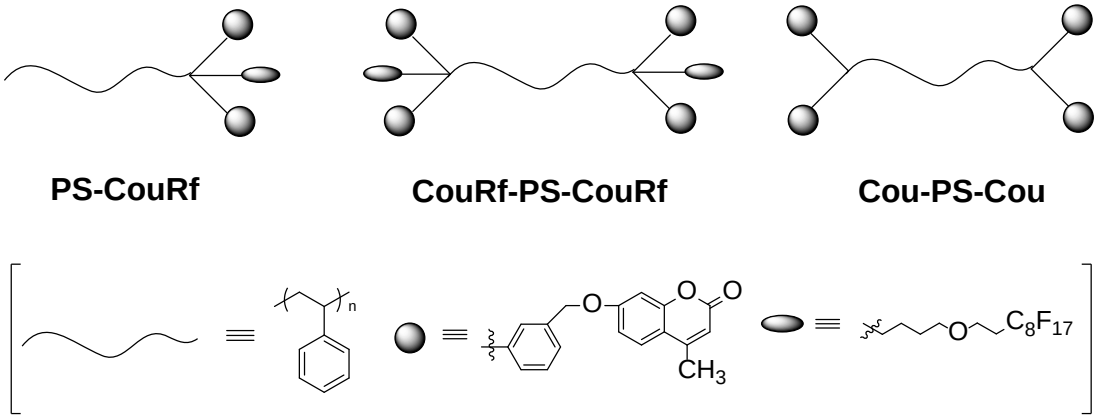


Figure 3.9. End-functionalized polystyrenes with both Rf and coumarin groups.

全てのポリマーフィルムにおいて UV 照射によるクマリン基の光二量化反応の進行を確認した。片末端にクマリン基と Rf 基を有する **PS-CouRf** では、UV 照射を行ったフィルムは GPC 測定により二量体の形成が確認され、光二量化率は 60 分間の UV 照射で約 30%であった。また UV 照射時間に伴い、撥水・撥油性は向上し、フィルム最表面におけるフッ素原子の割合も Bulk 値と比べ、わずかに増加した。しかし、このフィルムを dodecane へ浸漬処理すると UV 照射に関わらず接触角の値とフィルム最表面のフッ素原子の割合は共に低下し、表面の再構築が起こっていた。すなわち、UV 照射に関わらず撥水・撥油性が低いことから、クマリン基の効果を充分には発揮出来なかったと考えられる。

一方、**CouRf-PS-CouRf** では、UV を照射することで、GPC 測定より二量体以

外にも三量体、四量体の形成が確認され、光二量化率は約 40%に達した。UV 照射時間に伴い、dodecane を液滴に用いた接触角の値は増加し、撥油表面が形成されていた。またフィルム最表面におけるフッ素原子の割合も Bulk 値と比較し大きく向上しており、Rf 基の表面濃縮が示された。さらに、UV 照射を行うことで、dodecane への浸漬処理後でも dodecane の接触角の値、及び最表面のフッ素原子の割合はほとんど変化せず、表面の固定化が示された。なお、**Cou-PS-Cou** フィルムでは UV 照射を行うと、GPC 測定により二量体の形成が確認されたが、光二量化率は約 20%と低い値を示し、dodecane の接触角の値から撥油表面は形成されていなかった。

Rf 基の寄与は、蛍光分光分析からも示された。すなわち、**Cou-PS-Cou** フィルムと比較し、**CouRf-PS-CouRf** フィルムでは蛍光強度の減少率が大きいことから、Rf 基によりクマリン基が効率良く二量化反応を起こしていることが示された。従って、Rf 基の近傍に位置するクマリン基も表面に濃縮しており、効率的に光二量化反応が進行することが示された。

これらの結果から、撥油性表面を形成し維持するためには、ポリマー鎖末端に Rf 基を有すること、クマリン基がフィルム表面で効率良く光二量化反応を示すことが不可欠であることが明らかとなった。特に、**CouRf-PS-CouRf** フィルムでは dodecane への浸漬処理によるフィルム表面の再構築が起こらなかったことから、クマリン基の光二量化により安定な撥水・撥油表面が形成された。

第 4 章

クマリン基の可逆的光応答性を利用した フィルム表面における分子運動性の制御

4.1. はじめに

クマリン基は、可逆的光二量化反応を起こすことが知られており、UV(365 nm)照射により光二量化し、UV(254 nm)照射により光開裂する(**Figure 4.1.**)。本研究ではこの性質を利用し、フィルム表面における分子運動性が制御された可逆的光応答性フィルムの構築を目指した(**Figure 4.2.**)。

本章では、フィルムサンプルに UV(365 nm)と UV(254 nm)を繰り返し照射することにより、フィルム表面の撥水・撥油性、及び元素組成の変化を観察し、分子運動性の制御について議論する。なお、ここで用いたポリマーサンプルは、片末端官能基化ポリスチレン **PS-CouRf** (M_n=6,000)と両末端官能基化ポリスチレン **CouRf-PS-CouRf** (M_n=11,000)の 2 種類である (**Figure 4.3.**)。

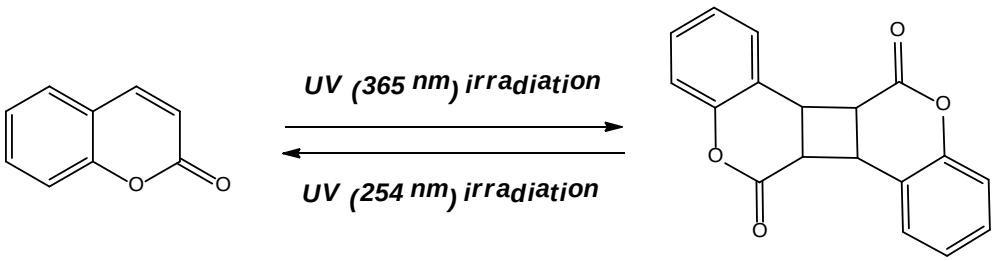


Figure 4.1. Reversible photo induced reaction of coumarin group.

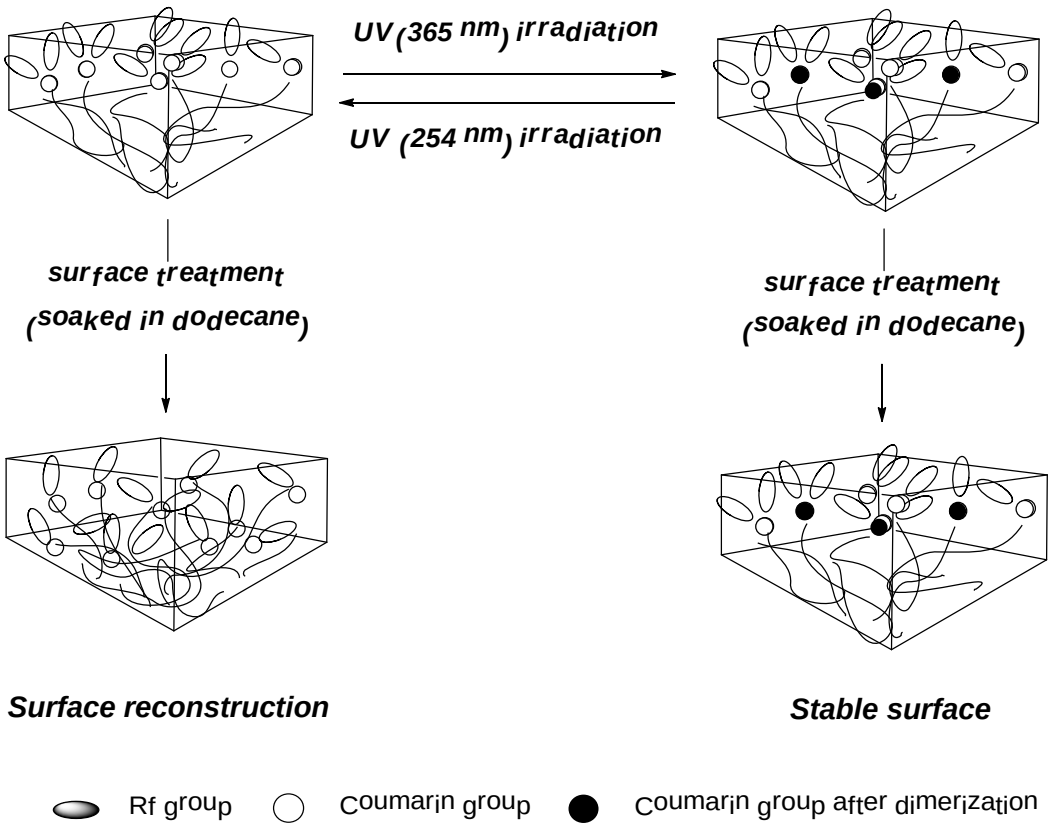


Figure 4.2. Schematic irrustration for stabilization of fluoropolymer film surface with coumarin groups.

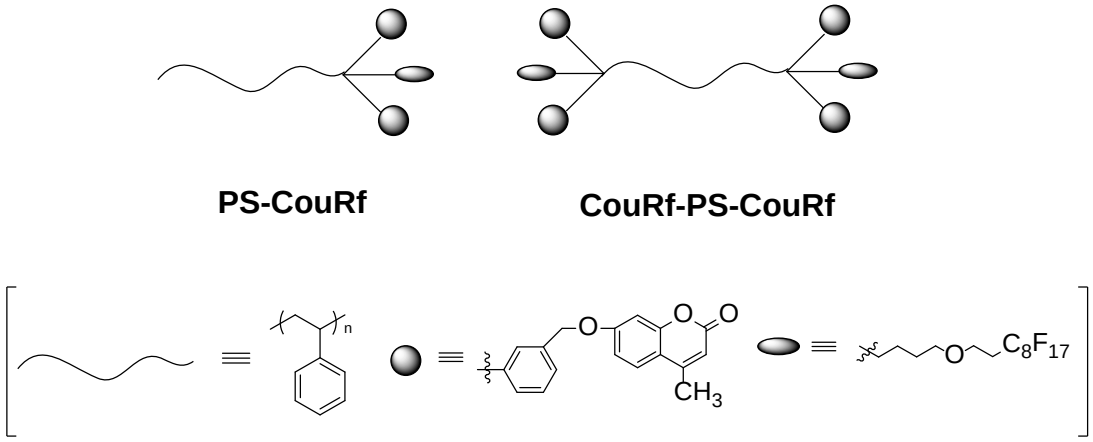


Figure 4.3. End-functionalized polystyrenes with both Rf and coumarin groups.

4.2. 実験

・ポリマーフィルムの調製

3 章と同様の方法で行った。

・anneal 処理

3 章と同様の方法で行った。

・UV 照射

4 枚のフィルムサンプルを同時に 365 nm の UV 光を 60 分間照射した後、10 分間遮光状態で静置し、その後 254 nm の UV 光を 60 分間照射することで、クマリン基の二量化と解離を起こした。各段階でフィルムサンプルを 1 枚取り出し、接触角測定を行った。条件を以下に示す。

二量化は、UV 照射ランプ USHIO, LED SPOT CURE SPL-2 を用い、365 nm, 70W の UV 光を照射した。解離は、UV 照射ランプ AS ONE Handy UV lamp SUV-6 を用い、254 nm, 6W の UV 光を照射した。なお、いずれの場合も UV 照射ランプ先端とポリマーフィルムの距離を約 2 cm に固定した。

・接触角測定

協和界面科学 FACE DMs-400 を用いた。液滴には、精製水又は dodecane を用い、滴下量を 1.8 μL とした。解析は FAMAS ver.3.4.0 を使用し θ/2 法によって行った。同一サンプルで異なる 3 点を測定し、3 ヶ所の平均値とした。

・XPS 測定 (X-ray photoelectron spectroscopy)

PERKIN ELMER 5600 を用いた。モノクロ Al Kα 線、加速電圧 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、フィルム表面の元素分析を行った。サンプル表面と検出器のなす角度を変化させて、深さ方向解析を行い、3 点の平均値を示した。なお、Take-Off Angle = 80°, 10°は、それぞれ 9.8 nm, 1.7 nm の深さに対応する。

4.3. 可逆的光応答性ポリマーフィルムの表面構造解析

片末端官能基化ポリスチレン **PS-CouRf** 及び両末端官能基化ポリスチレン **CouRf-PS-CouRf** をスピンコート法によりガラス基板上に製膜し、高真空下 80 ℃で 1 時間 anneal 処理を行うことでフィルムサンプルを作製した。UV(365 nm)と UV(254 nm)を 60 分間毎に繰り返し照射し、フィルム表面の撥水・撥油性、及び元素組成の変化を観察した。水、及び dodecane を用いた接触角測定と XPS 測定の結果をまとめて **Table 4.1**、**Figure 4.4**、**Figure 4.5** に示す。なお、Cycle が 0 の時は、anneal 後のフィルムの接触角を示している。

まず始めに、XPS 測定の結果から 254 nm の 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ている。また、UV 照射を行ったポリマーフィルムにおいて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、液滴の形状も均一であった。

PS-CouRf フィルムを用いて異なる波長(365 nm / 254 nm)の UV 光を繰り返し照射したところ、水、dodecane 共に接触角は測定誤差範囲内でほぼ等しい値を示した。また XPS 測定による元素組成に大きな変化は観察されなかった。これより、フィルム表面におけるフッ素原子の割合は変化せず、クマリン基の光二量化、及び光開裂によりわずかに表面の分子運動性を制御出来たと考えられる。しかし異なる波長の UV を照射しても、撥油性は大きく変化しなかったことを考えると、3.3 及び 3.4.節で示したように、**PS-CouRf** フィルムは、フッ素含有量が少なく、クマリン基の光二量化率は約 30%であるため、フィルム表面において分子運動性を制御することが可能であっても、撥水・撥油性に大きな変化が見られなかったと推定している。

一方で、両末端官能基化ポリスチレン **CouRf-PS-CouRf** フィルムでは、異な

る波長(365 nm / 254 nm)の UV を繰り返し照射することで、興味深い結果が得られた。接触角測定では水、dodecane 共に接触角の値が 4°から 5°の範囲で増加と減少を繰り返した。詳細を見ると、UV(254 nm)照射後のフィルムの dodecane の接触角の値は、23.6°であり、UV 未照射フィルムの 23.8° に近い値を示した。さらに XPS 測定の結果からフィルム最表面におけるフッ素原子の割合は UV 照射に関わらず、ほぼ変化が見られなかった。すなわち、フィルム表面における元素組成は変わらずに撥水・撥油性が変化したことがわかった。この結果は、クマリン基の可逆的光応答性によりフィルム表面における分子運動性の制御が可能であることを示している。

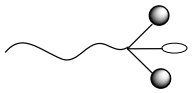
なお、これ以上 UV 照射を行うとフィルム表面の酸化が起こってしまうため、繰り返し UV 照射は 3 回しか出来なかった。また、UV(254 nm)照射後のフィルムの GPC カーブからは、光開裂反応の進行を確認出来なかった。これは、ポリマー主鎖、または末端官能基の一部が酸化され、ポリマー分子の極性が上がり GPC の流出挙動が変化してしまったためである。

Table 4.1. Surface characterization of **PS-CouRf** and **CouRf-PS-CouRf**

Type	$M_n \times 10^{-3}$ obsd. [a]	Coumarin functionality obsd. [a] [calcd.]	Rf functionality obsd. [a] [calced.]	condition [b]	contact angle [deg.]		XPS atomic percent [%] [c d]		
					water	dodecane	C	F	O
PS-CouRf	6.0	2.00 [2]	0.95 [1]	–	103.3	13.3	88.9	8.2	2.9
				365 nm	105.1	16.2	88.2	8.3	3.5
				365 nm→254 nm	104.5	14.2	89.3	7.7	3.0
				365 nm→254 nm→365 nm	106.2	16.5	88.8	7.9	3.3
CouRf-PS-CouRf	11.0	3.94 [4]	1.92 [2]	–	94.6	23.8	83.9	10.7	5.4
				365 nm	104.0	28.2	81.1	14.4	5.5
				365 nm→254 nm	101.1	23.6	81.6	12.3	6.1
				365 nm→254 nm→365 nm	105.2	27.9	80.7	13.3	6.0

[a] Determined by ^{1}H-NMR. [b] UV irradiation at 365 nm (60 min) and/or 254 nm (60 min). [c] Calculated atomic composition (C/F/O) of **PS-CouRf** and **CouRf-PS-CouRf** was (93.3/5.3/1.4) and (89.4/5.8/5.4), respectively. [d] Observed at 10° take-off angle, corresponding to 1.7 nm depth.

Table 4.2. Surface characterization of **PS-CouRf** and **CouRf-PS-CouRf**

Type	$M_n \times 10^{-3}$ obsd. [a]	Coumarin functionality obsd. [a] [calcd.]	Rf functionality obsd. [a] [calced.]	condition [b]	contact angle [deg.]		XPS atomic percent [%] [c]		
					water	dodecane	C	F	O
 **PS-CouRf**	6.0	2.00 [2]	0.95 [1]	–	103.3	13.3	91.9	6.6	1.5
				365 nm	105.1	16.2	91.0	7.4	1.6
				365 nm→254 nm	104.5	14.2	91.4	6.2	2.4
				365 nm→254 nm→365 nm	106.2	16.5	91.5	6.5	2.0
CouRf-PS-CouRf	11.0	3.94 [4]	1.92 [2]	–	94.6	23.8	85.8	9.8	4.5
				365 nm	104.0	28.2	85.1	10.4	4.6
				365 nm→254 nm	101.1	23.6	88.4	7.0	4.7
				365 nm→254 nm→365 nm	105.2	27.9	87.4	8.4	4.2

[a] Determined by ^{1}H-NMR. [b] UV irradiation at 365 nm (60 min) and/or 254 nm (60 min). [c] Calculated atomic composition (C/F/O) of **PS-CouRf** and **CouRf-PS-CouRf** was (93.3/5.3/1.4) and (89.4/5.8/5.4), respectively. [d] Observed at 80° take-off angle, corresponding to 9.8 nm depth.

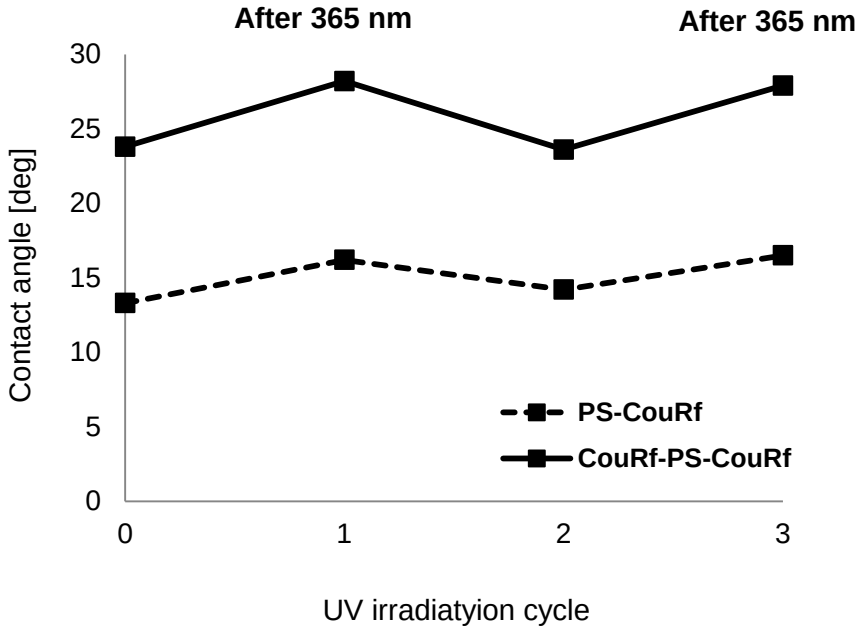


Figure 4.4. Changes in the contact angle of dodecane droplet under alternating irradiations of two wavelengths at 365 nm (60 min) and 254 nm (60 min).

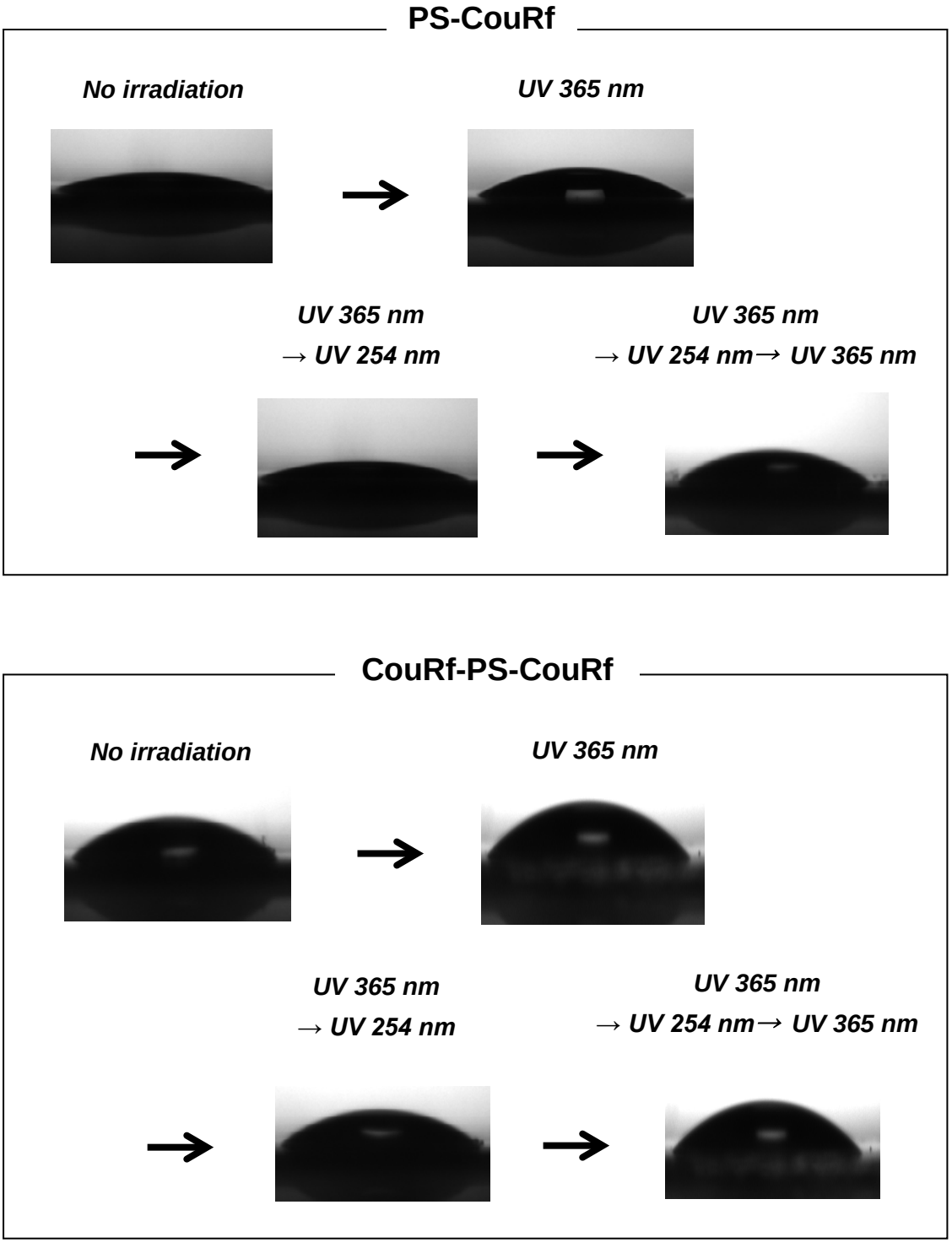


Figure 4.4. Shapes of dodecane droplets under alternating irradiations of two wavelengths at 365 nm (60 min) and 254 nm (60 min).

4.4. まとめ

片末端官能基化ポリスチレン **PS-CouRf** 及び両末端官能基化ポリスチレン **CouRf-PS-CouRf** フィルムを用い、フィルム表面における分子運動性の制御を目指した。具体的には、クマリン基の光二量化によるフィルム表面の固定化、ならびに光開裂により表面の分子鎖の運動性の復元について検討した。

PS-CouRf では、異なる波長の UV 光(365 nm, 254 nm)を繰り返し照射しても水、dodecane 共に接触角は測定誤差範囲内でほぼ等しく、XPS 測定による元素組成に大きな変化は観察されなかった。撥水・撥油性の変化がほぼ見られなかったことから、フィルム表面における分子運動性の制御ができたと判断することは困難であった。これは、フッ素含有量が少なく、クマリン基の光二量化率は約 30%と低いためであると推定される。

一方、**CouRf-PS-CouRf** フィルムでは、異なる波長の UV 光を照射することによりフィルム表面における元素組成は変わらずに、大きく撥水・撥油性が変化した。これは、最表面に Rf 基と共に表面濃縮しているクマリン基の光二量化率が高いことから、効率良く表面における分子運動を固定化できたためである。また、光開裂反応が進行すると、二量化により表面で固定されていた分子鎖が自由に移動可能な状態になったことが示された。

これより **CouRf-PS-CouRf** では、フィルム表面における分子運動性を制御し、可逆的光応答性フィルムの構築に成功した。

第 5 章

総括

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、片末端に Rf 基とクマリン基を同時に有するポリスチレン **PS-CouRf**、両末端に Rf 基とクマリン基を同時に有するポリスチレン **CouRf-PS-CouRf**、両末端にクマリン基のみを有するポリスチレン **Cou-PS-Cou** の合成に成功した (**Figure 5.1.**)。

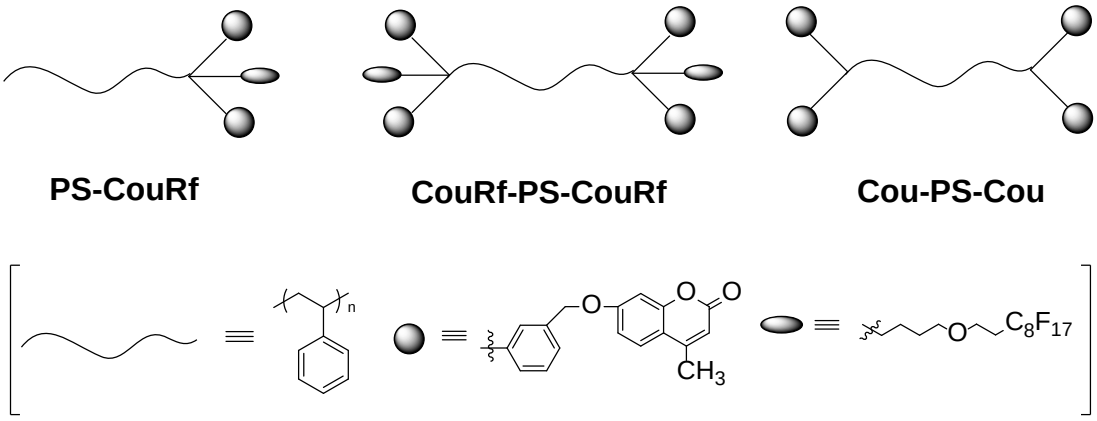


Figure 5.1. End-functionalized polystyrenes with both Rf and coumarin groups.

PS-CouRf 及び **CouRf-PS-CouRf** フィルムにおいては、UV(365 nm)照射を行うことで、末端 Rf 基の表面濃縮作用によりフィルム表面に濃縮されたクマリン基が光二量化反応を起こすことが明らかとなった。特に **CouRf-PS-CouRf** フィルムを用いて表面光架橋を行った場合、クマリン基の二量化率は約 40%と高く、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。一方、Rf 基を持たない **Cou-PS-Cou** フィルムではクマリン基の光二量化率が約 20%と低く、撥油性がほとんど観察されなかったことから、ポリマー鎖に Rf 基を有すること

により Rf 基と共にクマリン基も表面に濃縮し、効率良く光二量化を示すことが明らかとなった。さらに、**CouRf-PS-CouRf** フィルムにおいて異なる波長の UV 光(365 nm, 254 nm)の繰り返し照射を行うと、表面における元素組成は変わらずに dodecane の接触角の値が向上、低下を繰り返した。これは、クマリン基が光二量化、光開裂を繰り返すことで表面における分子運動性が変化したためであると考えられる。

以上より、**CouRf-PS-CouRf** フィルムにおいて、クマリン基の光二量化によりフィルム表面の Rf 基を固定、光開裂化により表面の分子鎖の運動性が復元されるような可逆的光応答性フィルムの構築、すなわちフィルム表面における分子運動性の制御に成功した。

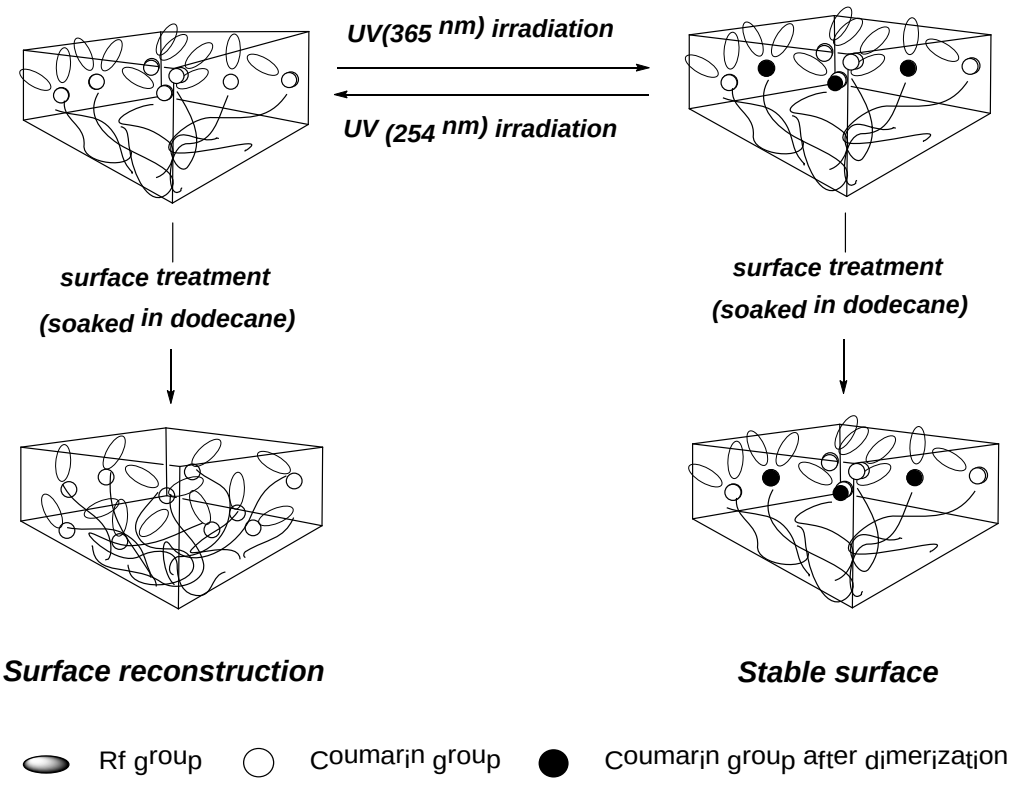


Figure 5.2. Schematic irrustration for stabilization of fluoropolymer film surface with coumarin groups.

参考文献

(1) Y. Katano, H. Tomono, and T. Nakajima., *Macromolecules*, **1994**, 27, 2342.

(2) L.Sauguet, C.Boyer, B.Ameduri, and B.Boutevin, *Macromolecules*, **2006**, 39, 9087.

(3) H. Yokoyama, K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, K. Sugiyama, and A. Hirao, *Macromolecules*, **2004**, 37, 939.

(4) H. Yokoyama, and K. Sugiyama, *Langmuir*, **2004**, 20, 10001.

(5) K.Sugiyama, A.Hirao, S.Nakahara, *Macromol, Chem, Phys* **1996**, 197, 3149.

(6) A. Hirao, K. Sugiyama, and H. Yokoyama, *Prog. Polym, Sci.*,**2004**, 37, 939.

(7) R. Mason, C. A. Jalbert, P. A. V. O'Rourke Muisener,J.T. Koberstein,J.F. Elman, and T.E. Long, *Adv. Colleid,Sci*., **2001**, 94, 1.

(8) A. El-Shehawy, H. Yokoyama, K. Sugiyama, and A. Hirao, *Macromolecules*, **2002**, 35, 7624.

(9) H. Sawada, Y. Minoshima and H. Nakajima, J. *Fluorine. Chem.*, **1993**, 65, 169.

(10) S. Perrier, S. G. Jackson, D. M. Haddleton, B. Ameduri and B. Boutevin, *Macromolecules*, **2003**, 36, 9042.

(11) 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.

(12) A. P. Narrainen, L. R. Hutchings, I. Ansari, R. L. Thompson, and N. Clarke, *Macromolecules*, **2007**, 40, 1969.

(13) M. O. Hunt, Jr., A. M. Belu, R. W. Linton, and J. M. DeSimone, *Macromolecules*, **1993**, 26, 4854.

(14) K.Sugiyama, A.Hirao, S.Nakahara, *Macromol, Chem, Phys* **1996**, 197, 3149.

(15) A. Hirao, N. Haraguchi, *Macromolecules*, **2002**, 35, 7224.

(16) T. Kajiyama, K. Tanaka, and A. Takahara, *Macromolecules*, **1997**, 30, 280.

(17) N.Satomi, K.Tanaka, A.Takahara, and T.Kajiyama, *Macromolecules*, **2001**, 34, 8761.

(18) D.Kawaguchi, K.Tanaka, and T.Kajiyama, *Macromolecules*, **2003**, 36, 1235.

(19) S. Yamada, K. Sugiyama, *Polym. Prepr., Jpn*. **2011**, 60, 165.

(20) S. Yamada, K. Sugiyama, *Polym. Prepr., Jpn*. **2011**, 60, 165.

(21) S. Yamada, K. Sugiyama, *Polym. Prepr., Jpn.* **2012**, 61, 175.

(22) 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.

(23) X. Jiang, G. Zhang, R. Narain, and S. Liu, *Langmuir*, **2009**, 25, 2046.

(24) R. Toomey, D. Freidank, and J. Ruhe, *Macromolecules*, **2004**, 37, 882.

(25) S. K. Christensen, M. C. Chiappelli, and R. C. Hayward, *Macromolecules*, **2012**, 45, 5237.

(26) Scott R. Trenor, Allan R. Shultz, Brian J. Love, and Timothy E. Long, *Chem. Rev*. **2004**, 104, 3059.

(27) Xiuling Yu, Dieter Scheller, Otto Rademacher, and Thomas Wolff, *J. Org. Chem*. **2003**, 68, 7386.

(28) Qiao Jin, Gongyan Liu, Jian Ji, *European Polymer Journal*. **2010**, 46, 2120.

(29) Yue Zhao, *Macromolecules* **2012**, 45, 3647.

(30) Daniel Kehrlosser, Jens Tr€ager, Hee-Cheol Kim, and Norbert Hampp, *Langmuir* **2010**, 26, 3878.

(31) A. Hirao, M. Hayashi, S. Loykulnant, K. Sugiyama, S.-W. Ryu, N. Haraguchi, A. Matsuo, and T. Higashihara, *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 30, 111.