

末端にフェノールユニットを有する含フッ素 ポリスチレンの合成と架橋反応

HASEGAWA, Jun / 長谷川, 潤

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

82

(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

末端にフェノールユニットを有する含フッ素ポリスチレン
の合成と架橋反応

SYNTHESIS OF FLUORINATED POLYSTYRENE WITH PHENOL UNIT AND
THEIR CROSSLINKING REACTION

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

13R2123

ハセガワ ジュン
長谷川 潤

目次

第 1 章	序論	
1-1	含フッ素ポリマー.....	1
1-2	鎖末端 Rf 基化ポリマーの表面特性.....	3
1-3	鎖末端 Rf 基化ポリマーの合成方法.....	5
1-4	ポリマーフィルムの表面特性.....	8
1-5	本研究の目的.....	10
第 2 章	実験	
2-1	試薬および溶媒の精製.....	14
2-2	測定.....	18
2-3	1,1-bis(3- <i>ter</i> -butyldimethylsilyloxymethylphenyl)ethylene の合成.....	20
2-4	1,1'-bis(4- <i>tert</i> -butyldimethylsilyoxyphenyl)ethylene の合成.....	28
2-5	1-bromo-4-(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,-heptadecafluorodecoxy)butane の合成.....	32
2-6	1-bromopropoxy- (3- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxymethylphenyl)ether の合成.....	34
2-7	リビングアニオン重合.....	40
2-8	高分子反応.....	44
2-9	ポリマーフィルムの製膜および表面処理.....	52
第 3 章	鎖末端にフェノールユニットを有する含フッ素ポリスチレンの合成	
3-1	はじめに.....	53
3-2	ポリスチレン鎖末端導入されたベンジルアルコールユニットを用いた Williamson エーテル化反応.....	56
3-3	ポリスチレン鎖末端導入されたフェノール性水酸基を用いた Williamson エーテル化反応.....	62
3-4	ポリマーフィルムの表面評価.....	67
3-5	まとめ.....	78
第 4 章	結言	80
Reference		81

第1章 序論

1-1. 含フッ素ポリマー

近年、高分子化学の発展に伴い様々な性能を付与した高機能性・高付加価値高分子材料への要求や期待が高まっている。その中でも、含フッ素ポリマーは Plunkett らによるポリテトラフルオロエチレン(**PTFE**)の発見以来、盛んに研究が行われており、熱的、化学的安定性に加え、撥水・撥油性や非粘着性、非屈曲性を利用した各種コーティング材や光学材料が現代社会において広範囲に利用されている。含フッ素ポリマーの材料特性を理解するためにはフッ素原子、フッ素-炭素(C-F)結合の性質を把握しておく必要がある。フッ素は水素に次いで原子半径が小さな原子であり、原子半径が小さいにも関わらず質量が大きい。また、電気陰性度が最も高い。これらのフッ素原子の性質によって、C-F 結合は結合エネルギーが高く安定であり、また外部誘起されにくい低い分極率(動的分極率)を示す。結合エネルギーが高いことは含フッ素ポリマーの熱的、化学的安定性に寄与する。また動的分極率が低いと屈折率、誘電率が低下する。さらに分極率が低いことは分子間力が弱いことを意味し、含フッ素ポリマーは低表面自由エネルギー、撥水・撥油性、非粘着性を示すようになる。このようなフッ素原子、C-F 結合の性質が含フッ素ポリマーの材料としての性質を特徴付けている。熱的、化学的安定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量の高い主鎖型のポリマーを用いることが必要であるのに対し、非粘着性や撥水・撥油性が主として求められるコーティング分野においては必ずしもフッ素が高含有である必要はなく、表面改質剤として様々な種類のポリマーが合成されている。

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オ

クチル基(C_nF_{2n+1} : **Rf** 基)を有するポリマーにおいても現れる。特に $n = 6 \sim 10$ の **Rf** 基は表面自由エネルギーが低いため、材料表面に濃縮する性質がある。これによって **Rf** 基を含む材料表面は非粘着性や撥水・撥油性を示すこととなる。含 **Rf** 基ポリマーは大きく 2 つに分けられる。ひとつめは、側鎖に **Rf** 基を有するポリマーであり、ポリメタクリル酸エステル類(**RfMA**)とそれらの共重合体がラジカル重合¹やアニオン重合^{2,3}によって合成され、ポリマーフィルム表面の構造解析が行われている。ふたつめは、ポリマー鎖末端に **Rf** 基を導入した末端 **Rf** 基化ポリマーである。**Rf** 基の体積分率の小さい末端 **Rf** 基化ポリマーは前者と比べて主鎖ポリマーに依存し、通常は溶解性の高いポリマーが得られる。加えて側鎖に **Rf** 基を有するポリマーと同様に高い撥水・撥油性を示すため非常に高い注目を集めている。このような背景から本研究では、末端 **Rf** 基化ポリマーを用いた撥水・撥油性フィルム表面の構築に焦点をあて議論する。

1-2. 鎖末端 **Rf** 基化ポリマーの表面特性

末端 **Rf** 基化ポリマーのフィルム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、XPS 測定から **Rf** 基の体積分率がわずか数 % であっても、単独重合体や共重合体の場合と同様に表面濃縮し疎水的な表面が形成されることが報告されている⁴。例えば、分子量 10,000 の PS 鎖末端に 1 つの C_8F_{17} 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 に匹敵する表面特性を示すことが明らかとなっている⁵。

さらに複数個の **Rf** 基を鎖末端に導入した PS が合成され、それら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** 基の数や構造が物性や機能に影響を及ぼすことが示された⁶。**Figure 1-2-1** は **Rf** 基の鎖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)、および dodecane を用いた接触角測定の結果(右図)を示している。また **Rf** 基の導入形式の違いから、**Rf** 基近傍の分子運動性が異なる(a, b, c)。左図より、**Rf** 基の導入数が 4 ~ 8 個で **Rf** 基の表面濃縮が飽和していることがわかる(a, b)。しかし(a)、(b)と比べ分子運動性の劣る(c)のような **Rf** 基の導入形式がベンジルエステルの場合、**Rf** 基でフィルム表面を覆うためには 16 個の導入が必要である。同様に、dodecane を用いた接触角の値も末端の導入数に応じて上昇した。(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° 付近まで上昇し、それ以上の導入数でも 55° 付近で一定値を示した。

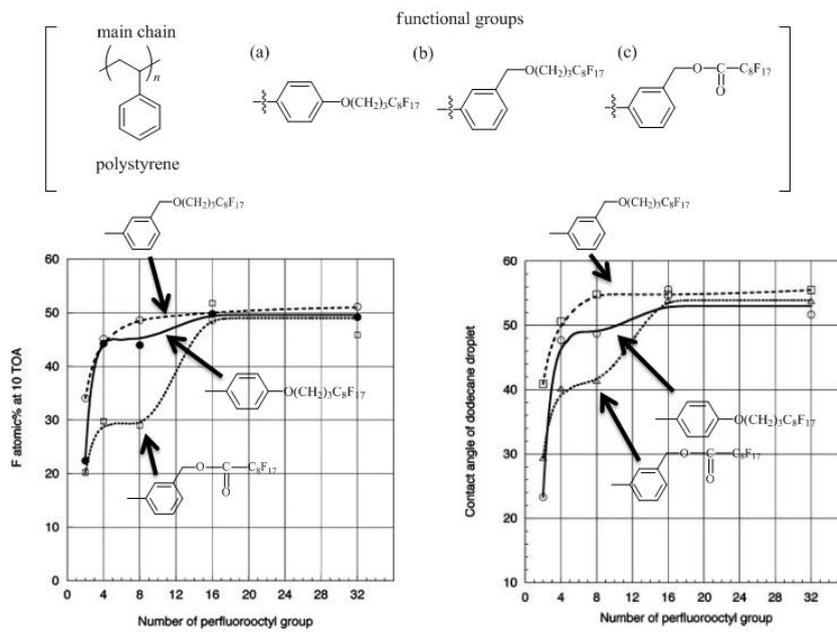


Figure 1-2-1 . Fluorine atoms ratio of the outermost surface and contact angle of dodecane droplet of polystyrene films depending on the number of introduced **Rf** groups and structures.

1-3. 鎖末端 **Rf** 基化ポリマーの合成方法

ポリマー鎖末端への **Rf** 基の導入は開始剤法、停止剤法、末端変換法のいずれかを用いて行われている。開始剤法は **Rf** 基を有する過酸化物を開始剤とした acrylic acid のラジカル重合⁷、**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)⁸ が報告されている (**Figure 1-3-1**)。しかしながら、開始剤の溶解性や反応性に制約が多く、適応できるモノマーの範囲は狭い。

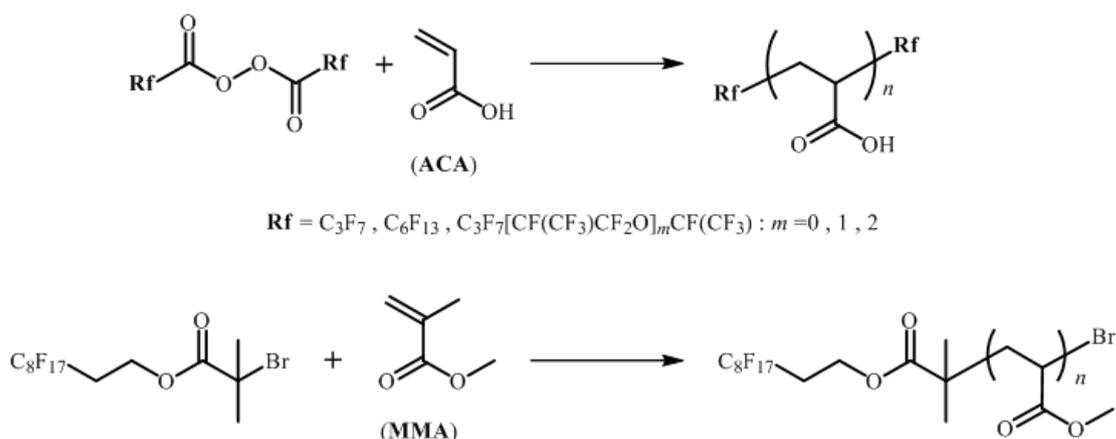


Figure 1-3-1. Synthesis of end-fluorinated polymers obtained by polymerization with a initiator containing **Rf** groups.

停止剤法はアニオン重合によって生成したリビングポリマーと **Rf** 基を有する求電子試薬を反応させ、鎖末端に **Rf** 基を導入する方法である。例えば、*N,N*-dimethylacrylamide のリビングポリマーと **Rf** 基を有する酸クロライドとの反応による、鎖末端に **Rf** 基を有する polyacrylamide の合成や、**Rf** 基を有するシリルクロライドと styrene、butadiene、isoprene などの炭化水素系モノマーのリビングポリマーとの反応による鎖末端に **Rf** 基を有するポリマーの合成が報告されてい

る⁹。さらに **Rf** 基を有するハロゲン化アルキルを用いることにより、親水性の poly(2-hydroxyethyl methacrylate)などのポリメタクリル酸エステル鎖末端への **Rf** 基の導入も行われている(*Figure 1-3-2*)⁵。

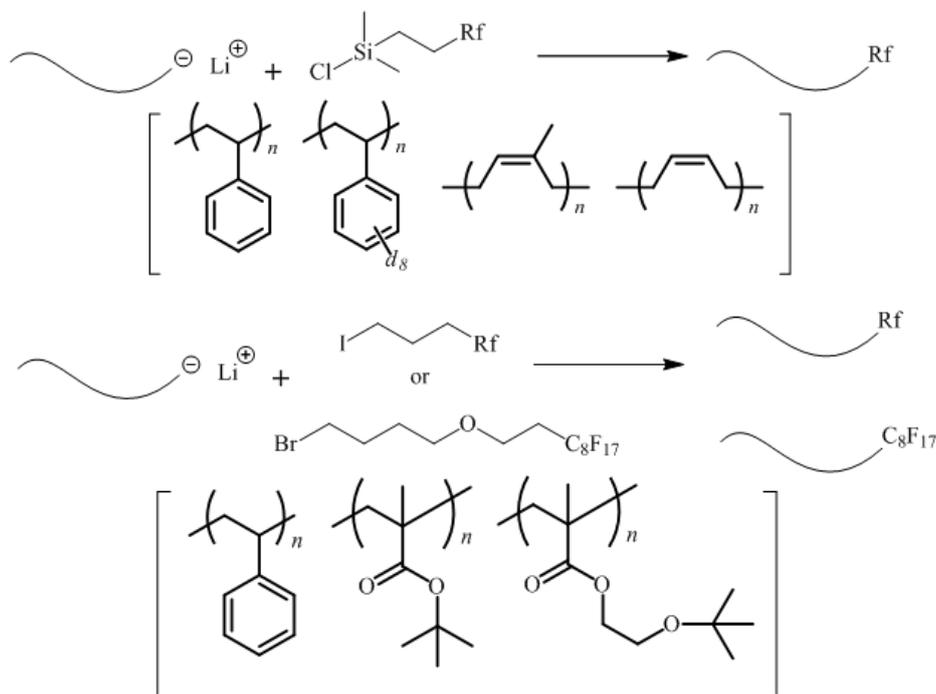


Figure 1-3-2. Synthesis of end-fluorinated polymers obtained by termination method.

末端変換法はポリマー鎖末端に導入された反応点を変換することによって末端 **Rf** 基化ポリマーを合成する方法である。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、ポリエチレングリコール(PEG)の鎖末端に導入されたヒドロキシ基と **Rf** 基を有する酸塩化物やハロゲン化アルキルを定量的に反応させることで末端 **Rf** 基化ポリマーの合成が行われている(*Figure 1-3-3*)^{6, 10, 11}。

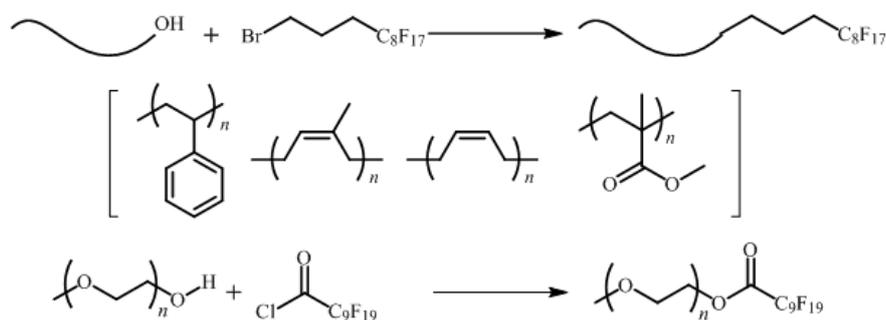


Figure 1-3-3. Synthesis of end-fluorinated polymers by end functionalization reactions.

さらに、平尾らによって開発された繰り返し法¹²と呼ばれる手法と官能基置換法を用いることで、2-32個の **Rf** 基を鎖末端に導入した PS の合成も行われている(**Figure 1-3-4**)。

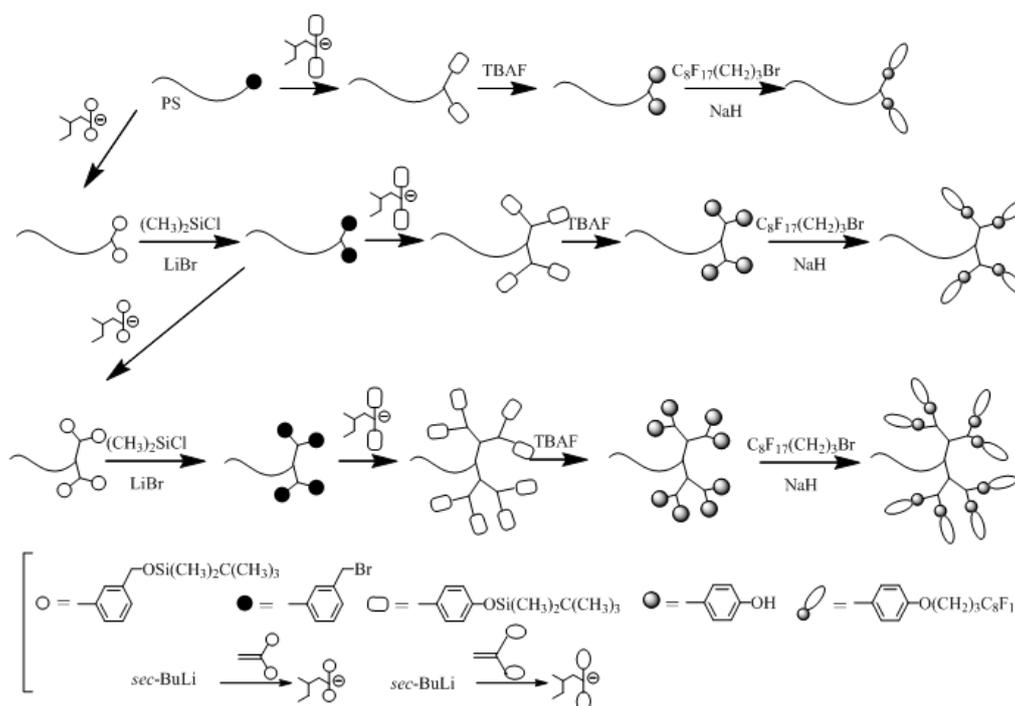


Figure 1-3-4. Synthesis of multi-end-fluorinated polymers by iterative methodology and end functionalization reactions.

1-4. ポリマーフィルムの表面特性

鎖末端に極性官能基を有するポリスチレンを用い、そのフィルムの最表面 (~5 nm)における分子運動性がポリマー内部よりも高いことが報告されている。田中らは、リビングアニオン重合法で合成した単分散 PS を走査粘弾性顕微鏡 (SVM) および水平力顕微鏡 (LFM) を用いて測定し、フィルム表面の分子運動性が活性化していること、ポリマー内部に比べてガラス転移温度が著しく低下していることを見出した(*Figure 1-4-1*)¹³。

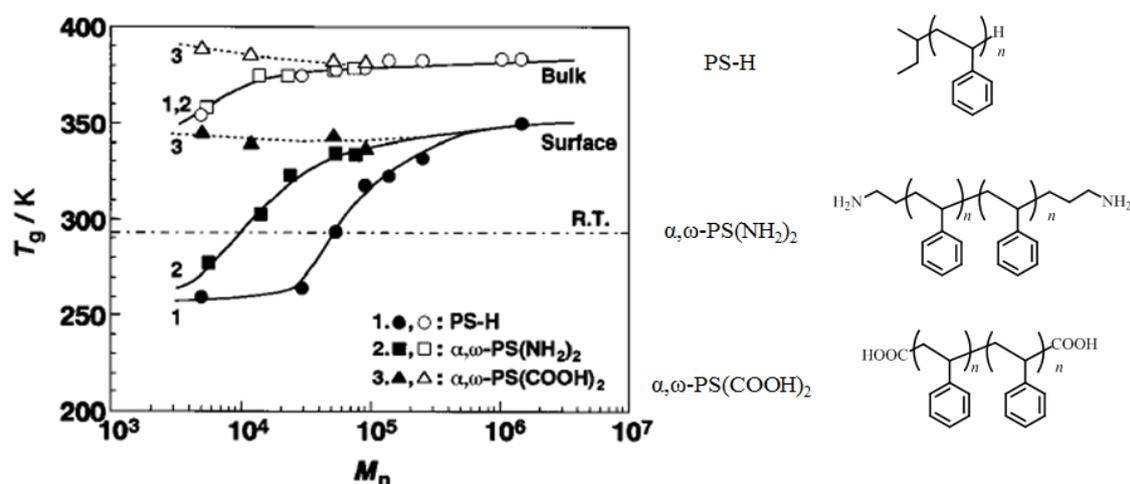


Figure 1-4-1. M_n dependences of surface and bulk T_g for the PS films with various chain end groups.

Figure 1-4-1 はポリマー(PS-H、 α,ω -PS(NH₂)₂、 α,ω -PS(COOH)₂)のガラス転移温度(T_g)の分子量依存性を示している。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 bulk のガラス転移温度(T_g^b)よりも低く、 $M_n < 40$ K の PS フィルム表面では室温においてガラス-ゴム転移状態またはゴム状態であると報告されている。また T_g の大きさは鎖末端の官能基に強く依存している。PS-H の場合、開始剤残

基である *sec*-Bu 基が主鎖部分より表面自由エネルギーが低いため表面に濃縮する。*sec*-Bu 基は主鎖部分と比較して自由度が大きく、過剰な自由体積は表面に誘起される。そのため T_g^s は T_g^b よりも低く、顕著な分子量依存性を示したと考えられている。

このように、ポリマーフィルム表面が *bulk* と大きく異なった物性を持つことに注目し本研究では、外部環境変化により末端 **Rf** 基化ポリマーフィルム表面の構造が変化することを報告している。例えば、分子量の小さい末端 **Rf** 基化 PS フィルムにおいて、*n*-dodecane を用いた接触角測定を行うと接触角の値は *n*-dodecane 滴下後数秒で低下する (ただし、低下後でもなお PS に比べ接触角の値は大きい)。分子量の小さい PS では T_g^s が室温以下であり、そのためフィルム表面の分子運動性が高い。加えて PS は親油性であり、**Rf** 基が表面に濃縮していても *n*-dodecane との接触によりフィルム最表面の構造が数 nm オーダーで変化するためである。さらに *n*-dodecane への浸漬処理を行った場合、表面構造の変化はより顕著に引き起こされると報告している。

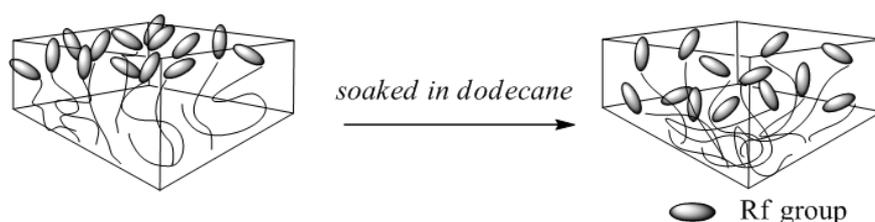


Figure 1-4-2. Schematic illustration for structural change of the end-fluorinated polymer film surface.

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

1-5. 本研究の目的

前節で示したとおり、末端 **Rf** 基化ポリマーを表面改質剤として用いる場合、ポリマーフィルム表面の分子運動性を制御することが求められる。このような背景から本研究では、表面構造制御を行うために架橋基に着目した。**Rf** 基と架橋基を同時に有するポリマーを合成した後、架橋反応を用いてポリマー鎖の分子運動性を低下させることを考えた。さらに、**Rf** 基と架橋基の導入部位が近い場合、**Rf** 基の表面濃縮作用により架橋基も表面濃縮することが期待できる。この状態で架橋反応を行った場合、低下させる分子運動はフィルム表面のポリマー鎖のみに限定され、主鎖に用いるポリマーの **bulk** としての性質を変化させずに表面改質を行うことができると考えられる。以上のことから本研究では、ポリマー鎖末端に **Rf** 基と架橋基を同時に有するポリマーの合成を目指した。

ここで、ポリマー分子間で用いられる架橋基についてみると、熱エネルギーを利用する熱架橋と光エネルギーを用いる光架橋に分けられる。前者ではエポキシ基やイソシアネート基、アジド基^{14, 15}が挙げられ、これらとアミノ基やヒドロキシ基、アルカン等の異なる官能基が反応し架橋する。後者は光照射によって発生したラジカルにより二量化する benzophenone¹⁶⁻¹⁸ 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¹⁹⁻²²が挙げられ、これらは二量化反応により架橋する (*Figure 1-5-1*)。

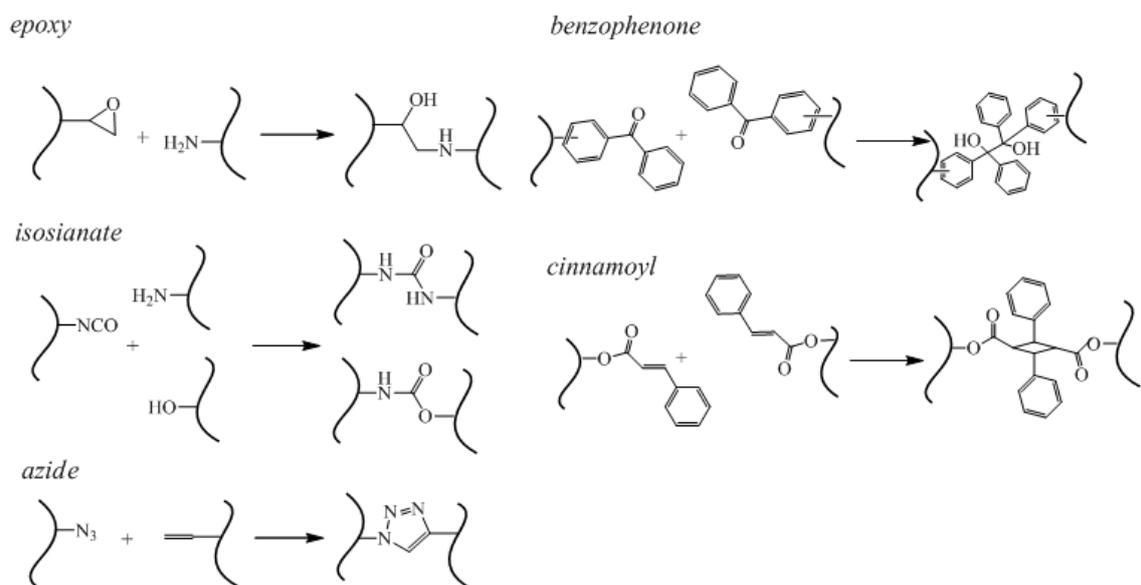


Figure 1-5-1. The reaction with a crosslinking groups.

過去に本研究室では、鎖末端に **Rf** 基とシンナモイル基を同時に有するポリスチレンを合成している。シンナモイル基の光二量化反応を用い **Rf** 基の分子運動性を低下させることで、長時間の撥油性の維持に成功している^{23, 24}。

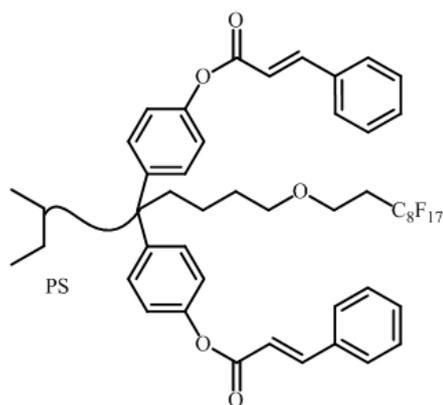


Figure 1-5-2. End-functionalized polystyrene with both **Rf** groups and cinnamoyl groups.

本研究では、架橋基としてフェノールユニットに着目した。フェノールユニットは縮合反応によってユニット間で架橋し高分子を形成する。そのため、フ

エノールユニット間で密に架橋反応を起こし、よりポリマーフィルム表面に **Rf** 基を濃縮することができると考えた。フェノールユニットの架橋反応は、架橋性の水酸基を有するモノマーが架橋反応を起こし高分子量体を得る例²⁵、あるいはポリマー鎖に存在する水酸基と架橋剤との縮合反応によってポリマー鎖同士で架橋する例²⁶が報告されている。

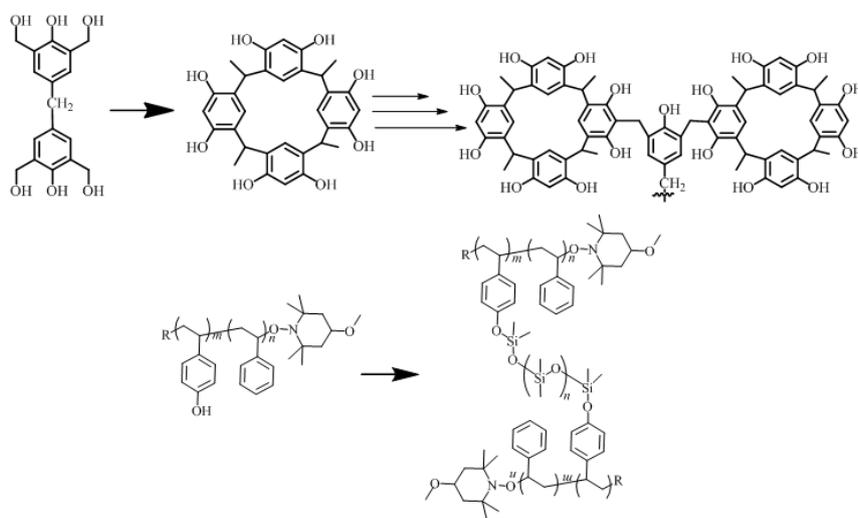


Figure 1-5-3. Condensation reaction of phenol units.

以上のことから本研究では、リビングアニオン重合法と定量的な末端変換反応を用い、鎖末端に **Rf** 基とフェノールユニットを同時に有するポリスチレンの合成を行った。フェノールユニットの縮合反応によってポリマーフィルム表面の分子運動性を低下させ、**Rf** 基をポリマーフィルム表面に固定し安定的な撥水・撥油性表面の構築を目指した。

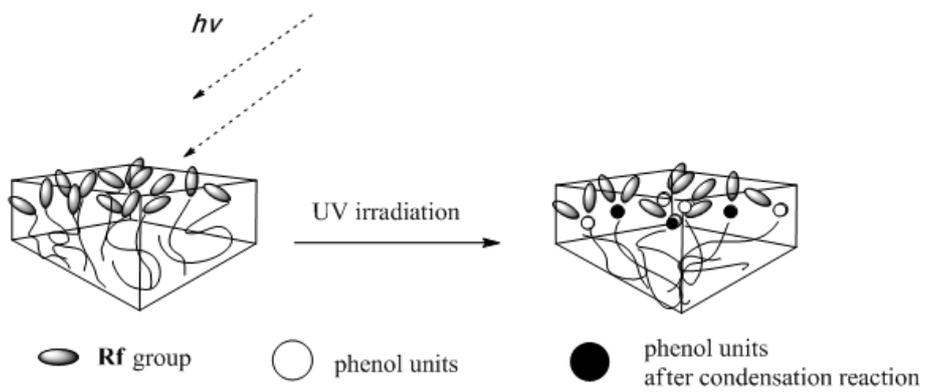


Figure 1-6-1 . Schematic illustration of fluoro polymer film surface with phenol units.

第 2 章 実験

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。

合成試薬

tetrahydrofuran (THF)

N₂ 気流下、ナトリウム存在下で 3h 加熱還流撹拌を行った。デカンテーションによりナトリウムを取り除き、LiAlH₄ を加え N₂ 気流下で 2 h 加熱還流撹拌を行いそのまま蒸留した。

さらに、N₂ 気流下、真空バルブ付き丸玉フラスコに前述の方法によって乾燥した THF、ナフタレン、ナトリウムを加え凍結脱気を行い、ナトリウムナフタレン由来の濃緑色を呈するまで撹拌を行った。高真空下ナトリウムナフタレン存在下から trap-to-trap 法により蒸留し、モノマーの希釈に用いた。

N,N-dimethylformamide (DMF)

塩化カルシウム管を取り付けたフラスコに CaH₂ を加え終夜撹拌し、減圧蒸留を行った (b.p. 42°C / 2.2kPa)。

酢酸エチル(AcOEt)

N₂ 気流下、CaH₂ を加え 90 °C で 3 h 加熱還流撹拌を行い、N₂ 気流下で常圧蒸留した。

heptane

1 L 広口ナスフラスコに、heptane 500 mL、*conc.*H₂SO₄ 15 mL を加え終夜撹拌し、不飽和炭化水素類を除去した。デカンテーションによって有機層を分取りし、精製水によって洗浄し無水 MgSO₄ で乾燥を行った。MgSO₄ を濾別した後、1 L 広口ナスフラスコに P₂O₅ を薬さじ 3 杯程度加え、塩化カルシウム管を取り付け終夜撹拌し脱水を行った。デカンテーションにより heptane を分取りし P₂O₅ を濾別した。N₂ 気流下、*n*-BuLi 3 mL、1,1'-diphenylethyrene (**DPE**) 2 滴加え 40°C で 3h 撹拌 (溶液が黄色に呈色) した後そのまま蒸留した(b.p. 98.4°C)。

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。N₂ 気流下、200 mL 真空バルブ付き丸玉フラスコに精製した heptane 100 mL、*n*-BuLi 2 mL、**DPE** 2 滴を加え凍結脱気を行った。得られた溶液を 40°C で 24h 撹拌し反応を完結させ **DPE** を完全に消費させた。ジフェニルヘキシルリチウム由来の赤色に呈色を確認した後、trap-to-trap 法により蒸留し *s*-BuLi の希釈に用いた。

t-buthylbenzene (*t*-BuBz)

500 mL 広口ナスフラスコに、*t*-BuBz 250 mL、*conc.* H₂SO₄ 15 mL を加え終夜撹拌し、硫化物を除去した。デカンテーションによって有機層を分取りし、精製

水によって洗浄し無水 MgSO_4 で乾燥を行った。 MgSO_4 を濾別した後、500 mL 広口ナスフラスコに P_2O_5 を藁さじ 3 杯程度加え、塩化カルシウム管を取り付け終夜攪拌し脱水を行った。デカンテーションにより *t*-BuBz を分取し P_2O_5 を濾別した。 N_2 気流下、*n*-BuLi 3 mL、1,1'-diphenylethyrene (DPE) 2 滴加え 50°C で 5h 攪拌 (溶液が黄赤色に呈色) した後減圧蒸留した (b.p. 48°C , 2.2kPa)。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、200 mL 真空バルブ付き丸玉フラスコに精製した *t*-BuBz 80 mL、*n*-BuLi 2 mL、DPE 2 滴を加え凍結脱気を行った。得られた溶液を 50°C で 10h 攪拌し反応を完結させ DPE を完全に消費させた。ジフェニルヘキシルリチウム由来の赤色に呈色を確認した後、trap-to-trap 法により蒸留し styrene の希釈に用いた。

styrene

styrene 30 mL を 5 wt.% NaOH aq. 50 mL で 3 回に分け洗浄し、続いて精製水で洗浄し重合禁止剤を除いた。得られた溶液を無水 MgSO_4 で 1 h 乾燥を行った。 MgSO_4 を濾別し、 CaH_2 存在下より減圧蒸留した (b.p. 55°C , 5.4 kPa)。

得られた留物を 100 mL 真空バルブ付き丸玉フラスコに移し、 N_2 存在下で Bu_4Mg を加え凍結脱気を行った。高真空下、 Bu_4Mg 存在下から trap-to-trap 法により蒸留し重合に用いた。

s-BuLi

アンプルに保存していた市販品を、Ar 雰囲気下において溶媒管に移し凍結脱気を行った。高真空下において精製した heptane を用いて希釈し、必要量を重合用ビュレットに移し替えて使用した。希釈後の濃度は、styrene の重合によって求めた。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、*s*-BuLi 1 mL を加え呈色が安定するまで攪拌 (3 min) した。ポリスチリルリチウム由来の橙黄色を呈したところで、氷浴中で 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。濾別したポリマーを乾燥した後、GPC によって分子量を決定し、開始剤濃度を求めた ($M/I = n$, $9.6/I = M_{nGPC}/104$)。

dibuthylmagnesium (Bu₂Mg)

市販品を高真空下で乾燥させ、THF によって希釈されたモノマーの精製に用いた。

2-2. 測定

$^1\text{H-NMR}$

BRUKER AVANCE III (400 MHz, BRUKER) を用いて測定した。測定は重クロロホルム (CDCl_3) 中、 25°C で行った。基準の化学シフトは CHCl_3 ($\delta = 7.24 \text{ ppm}$) または $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ($\delta = 0 \text{ ppm}$)

GPC (Gel Permeation Chromatography)

TOSOH HLC-8120 GPC を用いた。溶解液は THF とし、 40°C で送液速度は 1.0 mL/min とした。分析カラムには TOSOH TSK_{gel} GMH_{HR}-H を 2 本と TSK_{gel} G2000H_{HR} を直接配管、または TOSOH TSK_{gel} G5000H_{XL}、G4000H_{XL}、G3000H_{XL} を直接配管で用いた。標準 polystyrene (TOSOH) を用いてキャリブレーションカーブを作成し、相対分子量 ($M_n \text{ GPC}$) と分子量分布 (M_w/M_n) を求めた。

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

PERKIN ELMER 5600 を用いた。ALK α 線をモノクロ X 線として、電圧 14 kV 、出力 100 W 、中和銃を用いてチャージアップを防止しながら測定した。最表面の元素組成を角度分析測定 (Take-Off-Angle = 80° , 10° 、それぞれ 9.8 nm , 1.7 nm) によって行った。

Contact angle

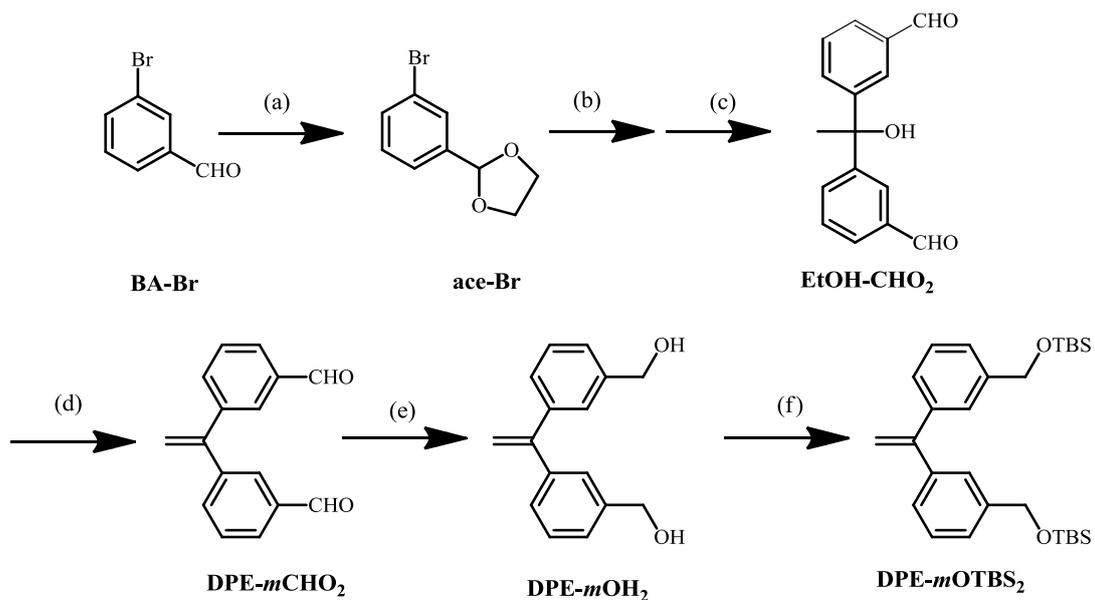
協和界面科学 FACE DMs-400 を用いた。液滴の滴下量を 1.8 μL とし、精製水及び dodecane を使用、接触角の値は測定した 3 ヶ所の平均値とした。解析は FAMAS ver.3.4.0 を使用し、 $\theta/2$ 法によって行った。

UV 照射

UV ランプ (AS ONE Handy UV Lamp SUV-6) を用い、254 nm、9W の条件下でポリマーフィルムから約 3 cm 離して UV 照射を行った。

2-3 . 1,1-bis(3-*ter*-butyldimethylsilyloxymethylphenyl)ethylene の合成

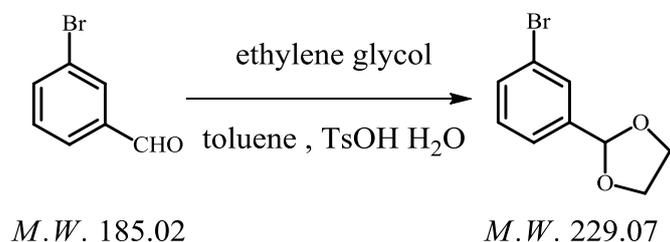
1,1-bis(3-*ter*-butyldimethylsilyloxymethylphenyl)ethylene は以下のスキームに従い合成した。



- (a) ethylene glycol , TsOH H₂O , toluene , 140 °C , 28 h ,
 (b) Mg , THF , r.t. , 1 h ,
 (c) (1) AcOEt , THF , 1h , (2) 2M HCl *aq.* , r.t. , 0.5 h ,
 (d) TsOH H₂O , toluene , 140 °C , 15 h ,
 (e) NaBH₄ , EtOH , r.t. , 4 h ,
 (f) TBDMS-Cl , imidazole , DMF , r.t. , over night .

Scheme 2-3 .Synthesis of **DPE-*m*OTBS₂**

2-3-1 . 2-(3-bromophenyl)dioxolane (**ace-Br**)の合成



300 mL ナス型フラスコに、3-bromobenzaldehyde (**BA-Br**) 13.9 g (75 mmol)、ethylene glycol 6.2 g (100 mmol)、TsOH·H₂O 0.24 g (1.4 mmol)、toluene 90 mL を加え 140°C で 28 h 加熱還流攪拌した。なお、生成される水は Dean-Stark 装置を用いて toluene との共沸によって反応系内から除去した。反応溶液を放冷後、K₂CO₃ を薬匙 2 杯分加え反応を停止した。K₂CO₃ を濾別後、溶媒を減圧留去し得られた残差に CaH₂ を少量加え、室温で 30 min 攪拌した後、減圧留去によって精製を行った(b.p. 70°C , 2.3 mmHg)。無色液体 **ace-Br** 15.6 g (収率 91 %) で得た。

¹H-NMR (400 MHz , CDCl₃) : δ = 7.65 (q , 1H , J = 6.6 Hz , Ar) , 7.52-7.49 (m , 1H , Ar) , 7.42-7.40 (m , 1H , Ar) , 7.27 (t , 1H , J = 6.8 Hz , Ar) , 5.80 (s , 1H , Ar-CH) , 4.08 (m , 4H , CH-O-CH₂)

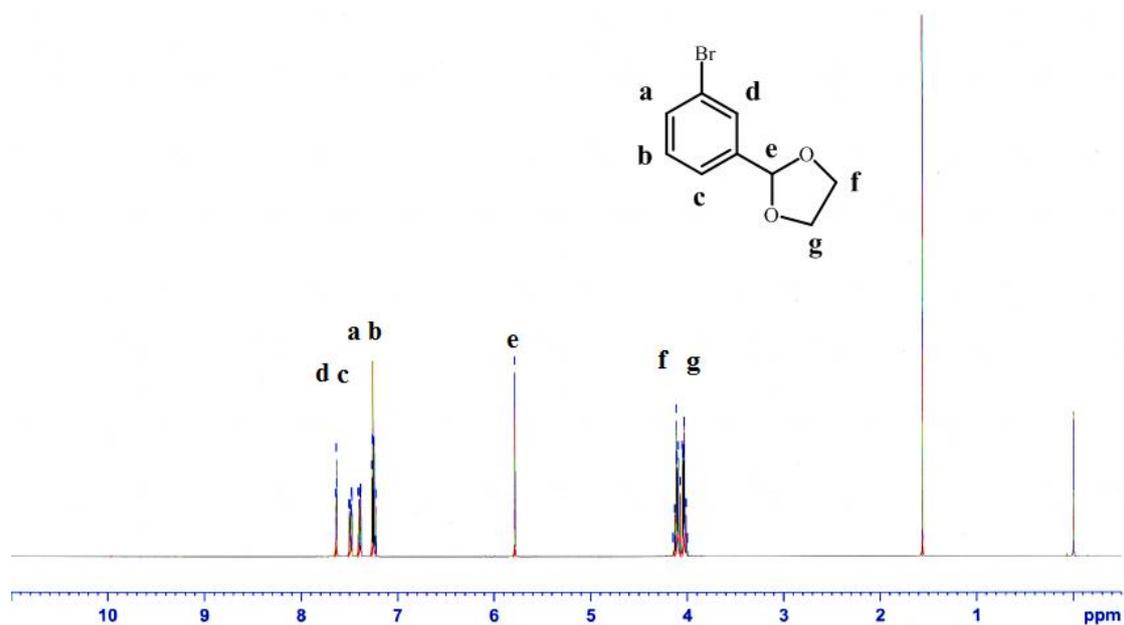
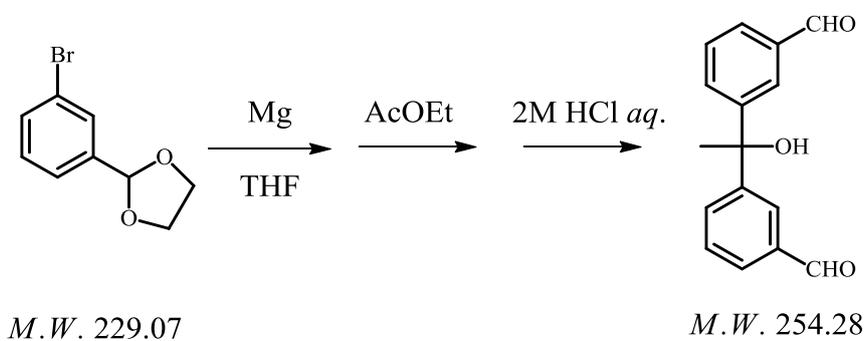


Figure 2-3-1 . $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **ace-Br**

2-3-2 . 1,1-bis(3-folmylphenyl)ethanol (**EtOH-CHO₂**)の合成



N_2 気流下、200 mL ニロナス型フラスコに削状 Mg 2.49 g (102.6 mmol)、THF 15mL 加え、室温で 30 min 攪拌した。続いて、少量の 1,2-dibromoethane を加え Mg を活性化させ室温で 30 min 攪拌し系内が黒色に呈色するのを確認した後、THF 30 mL を加え 30 min 攪拌した。反応溶液を氷浴で冷やししながら、**ace-Br** 15.7 g (68.3 mmol)の THF (20 mL)を 20 min かけて滴下しそのまま 30 min 攪拌した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 9.91$ (s, 2H, Ar-CHO), 7.84 (m, 4H, Ar), 7.54 (m, 4H, Ar), 5.61 (s, 2H, =CH₂)

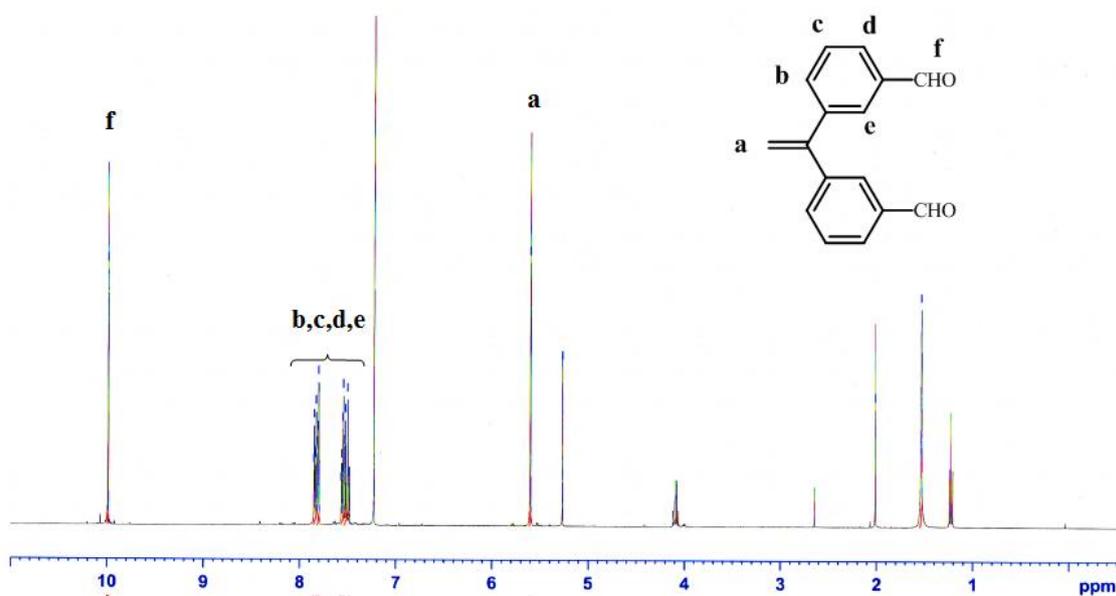
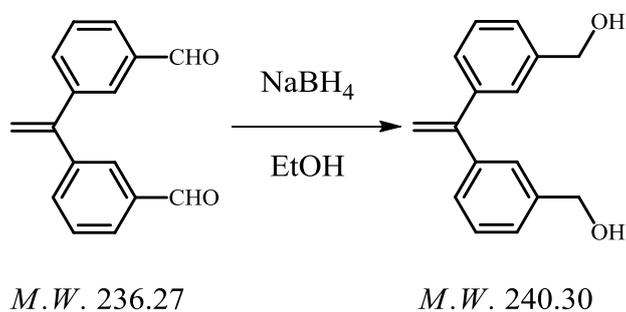


Figure 2-3-2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **DPE-*m*CHO₂**

2-3-4. 1,1-bis(3-hydroxymethylphenyl)ethylene (**DPE-*m*OH₂**)の合成



200 mL ナス型フラスコに **DPE-*m*CHO₂** 6.4 g (26.7 mmol)、EtOH 50 mL を加え

室温で攪拌した。反応溶液を氷浴で冷却し NaBH_4 1.0 g (26.7 mmol)を加えそのまま 30 min 攪拌した後、室温で 4 h 攪拌した。TLC により反応完結を確認し、氷浴で冷却し、2M HCl aq.をゆっくり発砲しなくなるまで加え NaBH_4 を分解し反応を停止した。反応溶液を減圧留去し、精製水を加え析出した塩を溶解させた。得られた溶液を Et_2O で 3 回抽出、精製水を洗浄した後、無水 MgSO_4 で乾燥、 MgSO_4 を濾別、減圧留去を行った。白色ろう状物質 **DPE-*m*OH₂** 5.6 g (粗収率 87%)で得た。(Rf value . 0 : CH_2Cl_2)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , CDCl_3) : δ = 7.30-7.24 (m , 8H , Ar) , 5.45 (s , 2H , = CH_2) , 4.66 (s , 2H , Ar- CH_2 -OH)

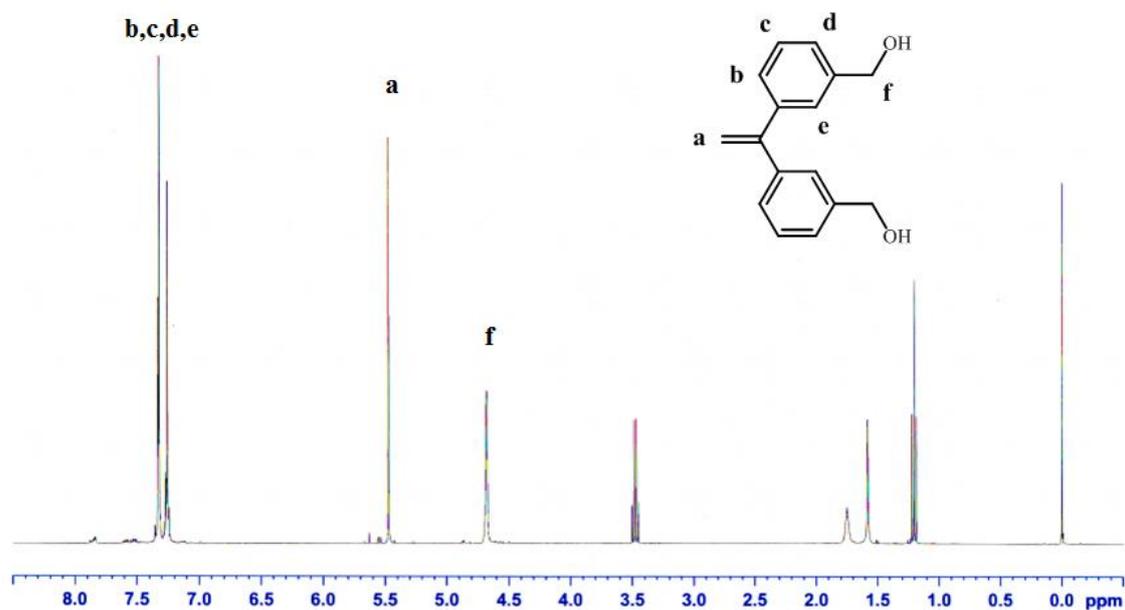
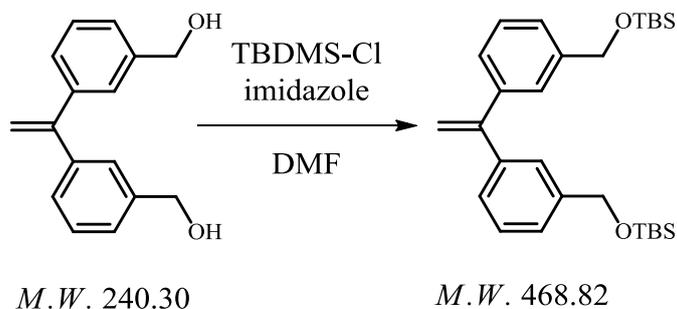


Figure 2-3-3 . $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **DPE-*m*CH₂OH**

2-3-5 . 1,1-bis(3-*ter*-butyldimethylsilyloxymethylphenyl)ethylene (**DPE-*m*OTBS₂**)
の合成



N₂ 気流下、200 mL ニロナス型フラスコに、**DPE-*m*OH₂** 5.6 g (24.0 mmol)、imidazole 3.8 g (56.2 mmol)、DMF を 10 mL 入れよく攪拌した。N₂ 置換した別のフラスコに TBDMS-Cl 7.7 g (51.3 mmol)の DMF(15 mL)溶液を調製し、ニロナスフラスコに氷浴中でゆっくりと滴下した。室温で終夜攪拌した後、TLC によって反応完結を確認し、NaHCO₃ aq.を 25 mL 加え反応を停止した。hexane で 3 回抽出後、精製水で洗浄した。得られた有機層を無水 MgSO₄ で乾燥後、MgSO₄ を濾別、減圧留去、ポンプアップを行った。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (Hex / CH₂Cl₂ = 1 / 1 , シリカゲル TEA 処理) で精製後、ポンプアップを行った。無色油状物質 **DPE-*m*OTBS₂** 7.7 g (収率 71 %) で得た (Rf value . 0.8 : Hex / CH₂Cl₂ = 1 / 1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.2-7.17$ (m, 8H, Ar), 5.42 (s, 2H, $=\text{CH}_2$), 4.70 (s, 2H, Ar- $\text{CH}_2\text{-OSi}$), 0.88 (s, 18H, *t*-Bu), 0.05 (s, 12H, Si- CH_3)

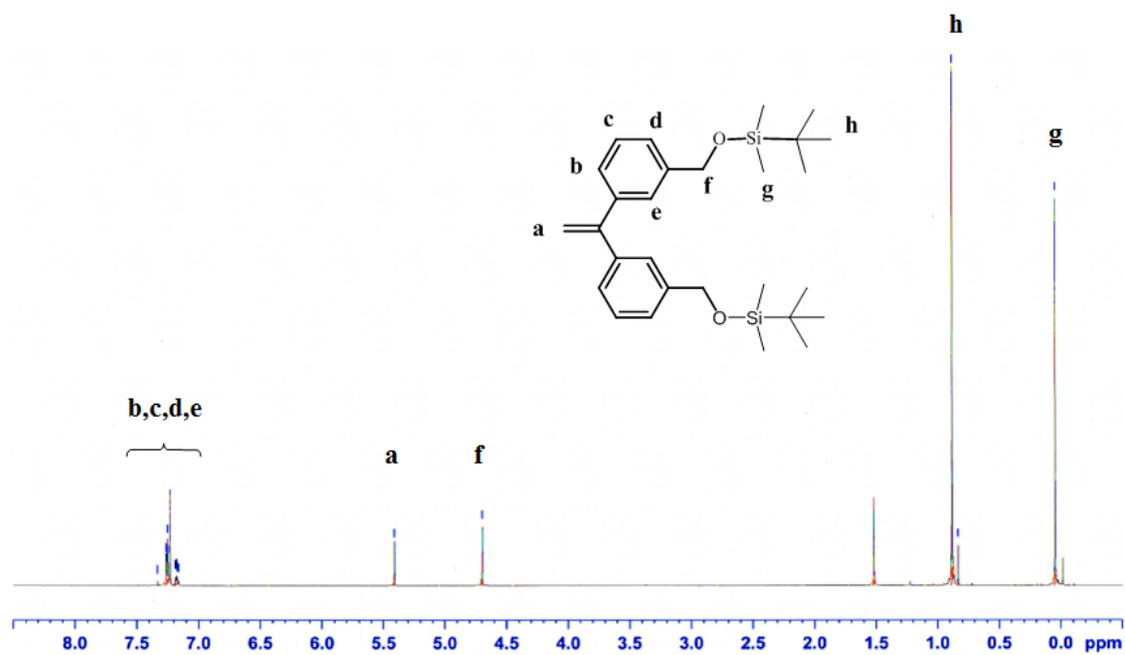
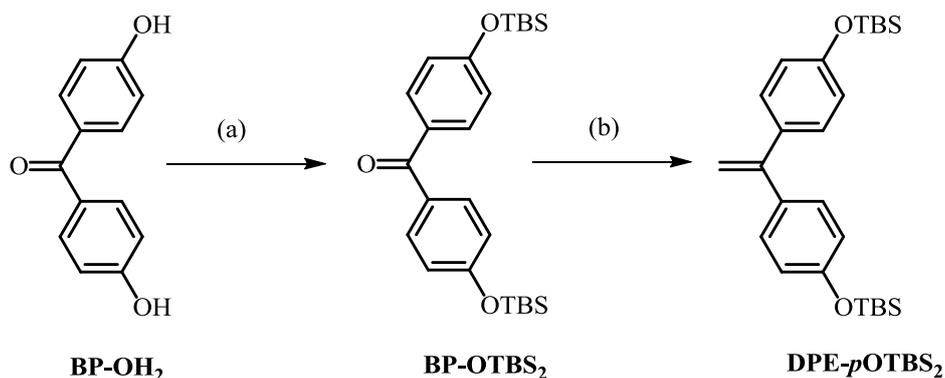


Figure 2-3-4. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{DPE-}m\text{OTBS}_2$

2-4 . 1,1'-bis(4-*tert*-butyldimethylsilyoxyphenyl)ethylene の合成

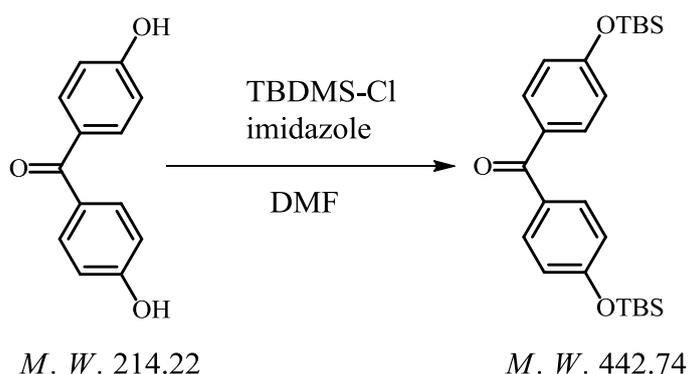
1,1'-bis(4-*tert*-butyldimethylsilyoxyphenyl)ethylene は以下のスキームに従い合成した。



(a) TBDMSCl , imidazol , DMF , r.t. , over night ,
(b) MePPh₃Br , *t*-BuOK , THF , r.t. , 17 h .

*Scheme 2-4 . Synthesis of DPE-*p*OTBS₂*

2-4-1 . 4,4'-bis (*tert*-buthyldimethylsilyoxy)benzophenone (**BP-OTBS₂**)の合成



N₂ 気流下、200 mL ニロナス型フラスコに、4,4'-dihydroxybenzophenone (**BP-OH₂**) 8 g (37.3 mmol)、imidazole 7.87 g (115.6 mmol)、DMF を 20 mL 入れよく攪拌した。

N₂置換した別のフラスコに TBDMS-Cl 13.5 g (150.72 mmol)のDMF溶液を調製し、二口ナスフラスコに氷浴中でゆっくりと滴下した。室温で終夜攪拌した後、TLCによって反応完結を確認し、NaHCO₃ aq. を加え反応を停止した。hexane で3回抽出後、Na₂CO₃ aq.で洗浄した。得られた有機層を Na₂SO₄ で乾燥後、Na₂SO₄ を濾別、減圧留去、ポンプアップを行った。黄色油状物質 **BP-OTBS₂** 19.1 g (quant.) 得た (Rf value . 0.4 : Hex / CH₂Cl₂ = 2 / 1 , Rf value . 0.1 : Hex)。

¹H-NMR (400 MHz , CDCl₃) : δ = 7.73 (d , 4H , J = 8.8 Hz , Ar) , 6.89 (d , 4H , J = 8.8 Hz , Ar) , 0.99 (s , 18H , *t*-Bu) , 0.24 (s , 12H , Si-CH₃)

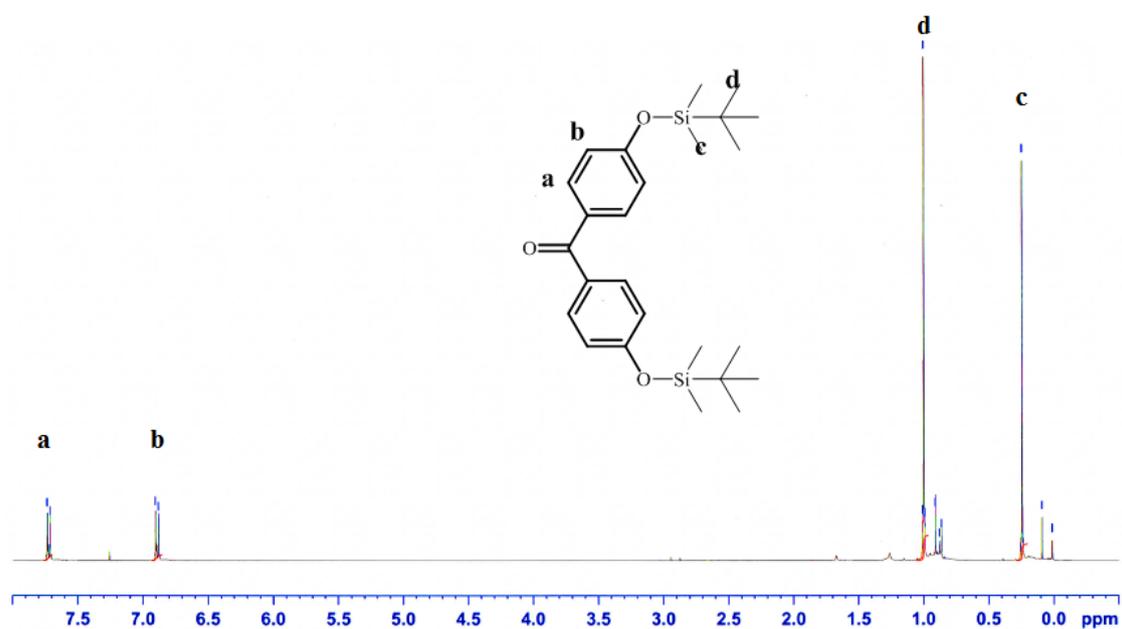
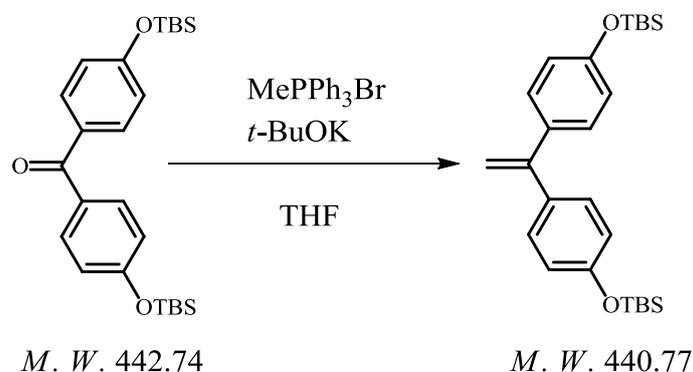


Figure 2-4-1. ¹H-NMR spectrum of **BP-OTBS₂**

2-4-2 . 1,1'-bis(4-*tert*-butyldimethylsilyoxyphenyl)ethylene (**DPE-*p*OTBS₂**)の合成



300 mL 三口ナス型フラスコに MePPh_3Br 17.3 g (48.5 mmol) , $t\text{-BuOK}$ 6.28 g (56.0 mmol)を加え 1 h ポンプアップした。フラスコを N_2 置換し、THF 70 mL を加えると系内が黄色に変化したことでイリドの調製を確認した後、室温で 45 min 撹拌した。あらかじめポンプアップし、THF (25mL)溶液とした **BP-OTBS₂** を氷浴中で 10 min かけ滴下した。室温で 17 h 撹拌後、TLC によって反応完結の確認を行い、精製水を加え反応を停止した。 Et_2O で 3 回抽出し、精製水で洗浄した。得られた有機層を Na_2SO_4 により乾燥した後、 Na_2SO_4 を濾別、減圧留去を行った。得られた固体から、大量の hexane を注ぐ操作を 2 回行い $\text{PPh}_3=\text{O}$ を取り除いた。濾過にて生成物を回収した。濾液を集めシリカゲルカラムクロマトグラフィー (eluent : Hex \rightarrow Hex / $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1 / 1$) によって精製後、ポンプアップを行った。白色固体 **DPE-*p*OTBS₂** 13.7 g (収率 67%)で得た。(Rf value . 0.1 : Hex , 0.68 : Hex / $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1 / 1$)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.2$ (d, 4H, $J = 8.8$ Hz, Ar), 6.79 (d, 4H, $J = 8.8$ Hz, Ar), 5.29 (s, 2H, $=\text{CH}_2$), 0.99 (s, 18H, $t\text{-Bu}$), 0.21 (s, 12H, Si-CH_3)

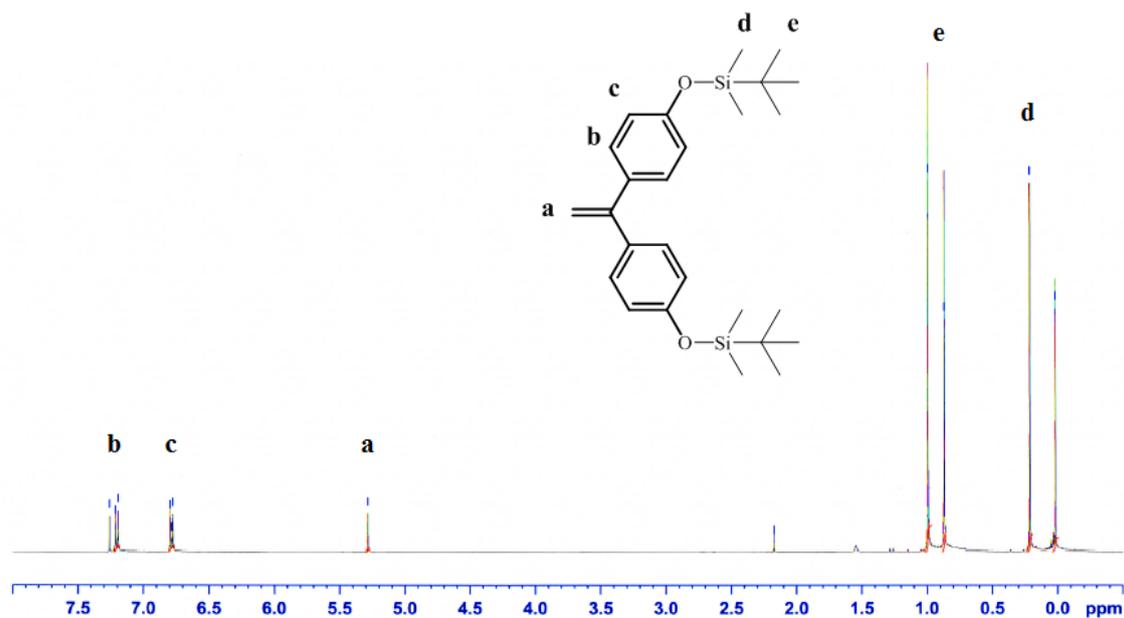
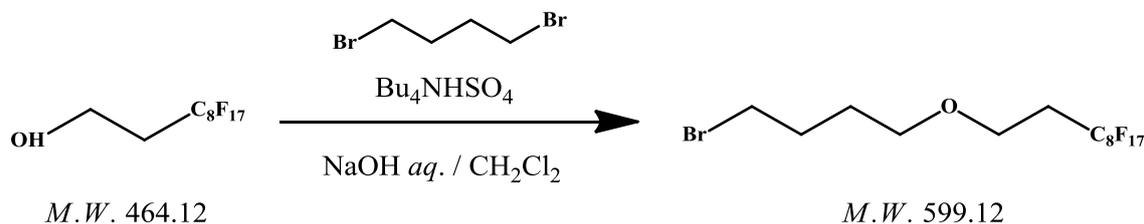


Figure 2-4-2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of DPE-pOTBS_2

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



100 mL ナス型フラスコに 1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decanol 2.34 g (5.0 mmol)を秤とり、50 wt% NaOH aq. を 20 mL 加え溶解させた。この溶液を氷浴で冷却し、Bu₄NHSO₄ 0.34 g (1.0 mmol)、CH₂Cl₂ 20 mL を加え 10 min 攪拌した後、1,4-dibromobutane 2.16 g (10.0 mmol)を加え室温で 2 h 攪拌し、42 °C で 48 h 加熱還流攪拌した。反応溶液は白い懸濁液になった後泡立ち、反応完結後には透明な溶液となった。希塩酸で反応を停止し、CH₂Cl₂によって 3 回抽出後、精製水で洗浄した。得られた有機層を無水 MgSO₄ で乾燥し、MgSO₄ を濾別、減圧留去を行った。続いて hexane を加え精製水で洗浄し、Bu₄NHSO₄ を取り除き、有機層を無水 MgSO₄ で乾燥、減圧留去を行った。過剰に用いた 1,4-dibromobutane を減圧留去 (47°C / 2.0 kPa) した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (Hex → CH₂Cl₂) で精製後、ポンプアップを行った。シリカゲルカラムクロマトグラフィーの展開溶媒はまず hexane で 1,4-dibromobutane を除去した後、CH₂Cl₂ に溶媒置換した。無色油状物質 **Rf-Br** 2.3 g (収率 76%)で得た。(Rf value . 0.65 : Hex , 0.95 : CH₂Cl₂)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.71$ (t, 2H, $J = 7.0$ Hz, $\text{Br-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.48 (t, 2H, $J = 6.2$ Hz, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.44 (t, 2H, $J = 6.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 2.45-2.33 (m, 2H, $\text{Br-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.98-1.93 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_8\text{F}_{17}$), 1.76-1.71 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$)

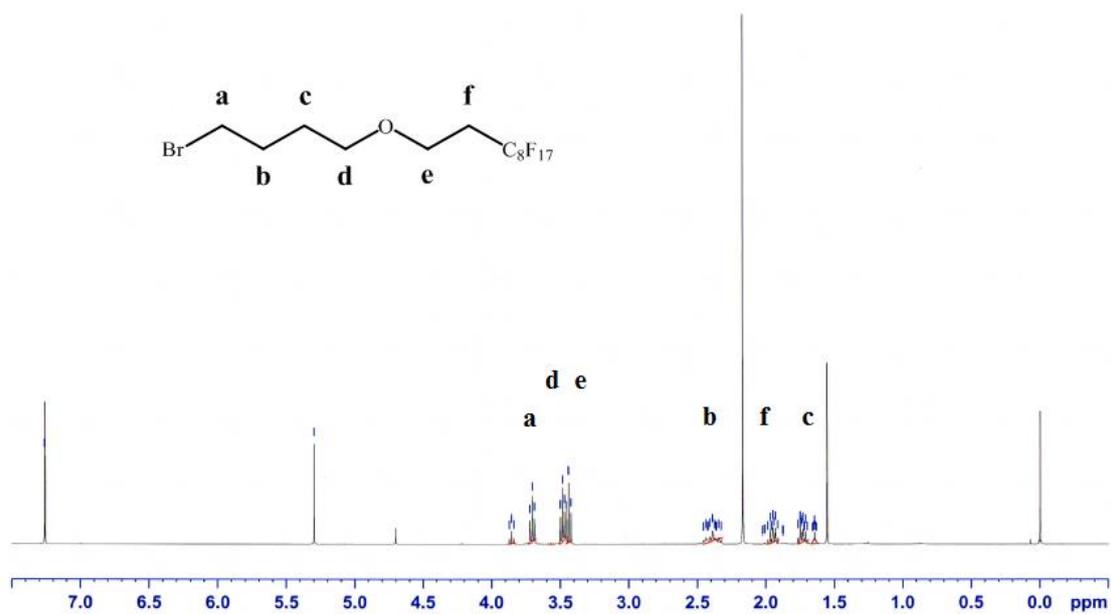
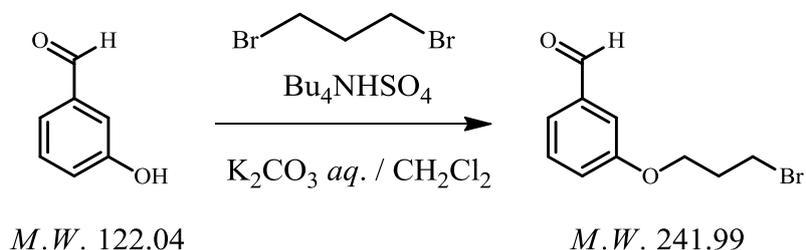


Figure 2-5. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **Rf-Br**

2-6-1 . 1-(bromopropoxy)-benzaldehyde (**BA-prBr**)の合成



200 mL ナス型フラスコに、*m*-hydroxybenzaldehyde (**BA-OH**) 1.24 g (10 mmol)を秤とり、20 wt% K_2CO_3 aq.を 25 mL 加え溶解させ室温で 30 min 攪拌した。この溶液を氷浴で冷却し、 Bu_4NHSO_4 0.7 g (2.0 mmol)、 CH_2Cl_2 を 25 mL 加え 10 min 攪拌した後、1,3-dibromopropane 5 g (25 mmol)加え室温で 2 h 攪拌し、42 °Cで 20 h 加熱還流攪拌した。TLC によって反応完結の確認を行い、放冷することで反応を停止し、 CH_2Cl_2 によって 3 回抽出後、精製水で洗浄した。得られた有機層を無水 MgSO_4 で乾燥し、 MgSO_4 を濾別、減圧留去を行った。続いて hexane を加え精製水で洗浄し、 Bu_4NHSO_4 を取り除き、有機層を無水 MgSO_4 で乾燥、減圧留去を行った。その後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (Hex \rightarrow Hex / $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 2 / 1$) で精製後、ポンプアップを行った。シリカゲルカラムクロマトグラフィーの展開溶媒はまず hexane で 1,3-dibromopropane を除去した後、Hex / $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 2 / 1$ に溶媒置換した。無色油状物質 **BA-prBr** 2.1 g (収率 86 %)を得た。(Rf value . 0.6 : Hex , 0.3 : Hex / $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 2 / 1$)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 9.98$ (s, 1H, CHO), 7.49-7.33 (m, 3H, Ar), 7.20-7.17 (m, 1H, Ar), 4.18 (t, 2H, $J = 6.0$ Hz, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 3.62 (t, 2H, $J = 6.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$), 2.35 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$)

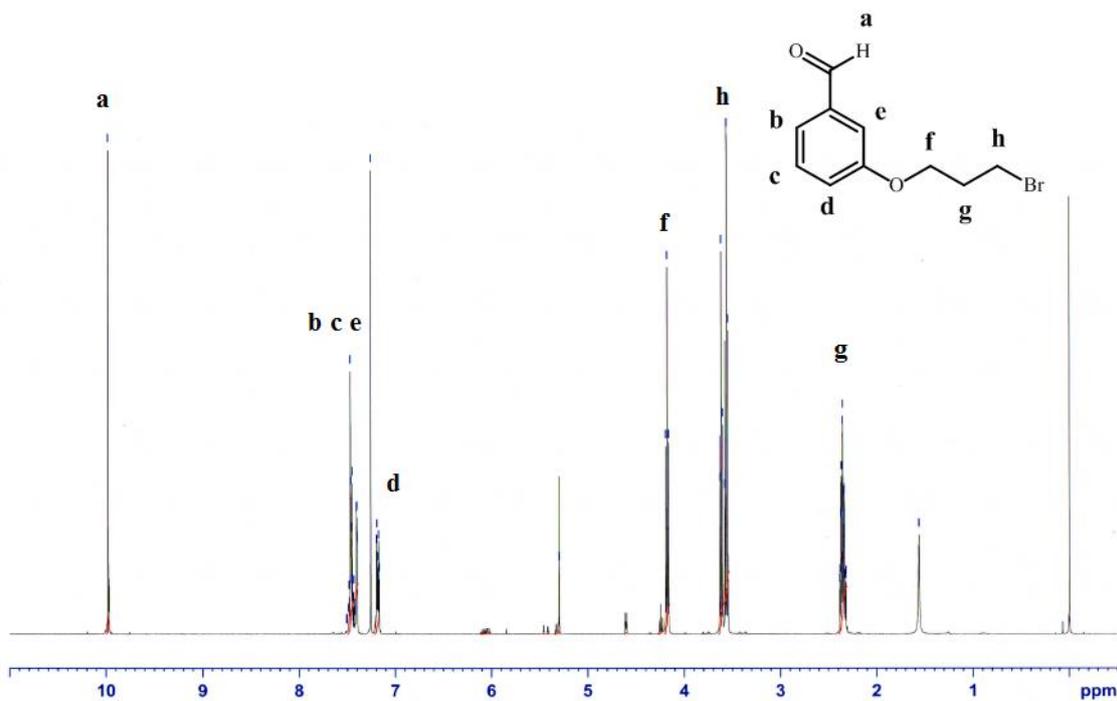
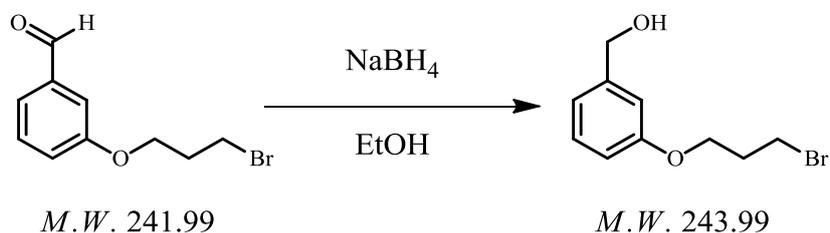


Figure 2-6-1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **BA-prBr**

2-6-2 . 1-(bromopropoxy)-benzylalcohol (**Ani-(OH)-prBr**)の合成

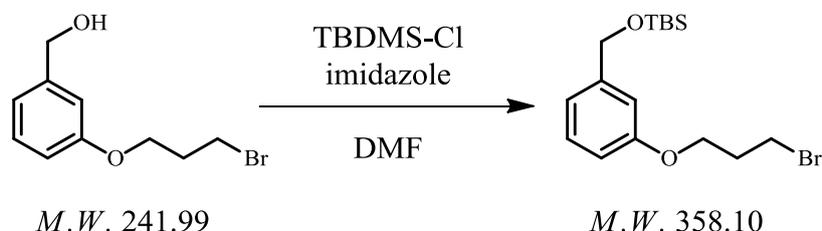


200 mL ナス型フラスコに **BA-prBr** 2.1 g (8.3 mmol)を秤とり、EtOH を 25 mL 加え溶解させた。この溶液に氷浴で冷却し、NaBH₄ 0.4 g (8.3 mmol)を加え 30 min 攪拌した後、室温で 4 h 攪拌した。TLC によって反応完結の確認を行い、反応溶液を氷浴で冷却し、2M HCl aq. をゆっくり発砲がなくなるまで加えた(15 mL)。反応溶液を減圧留去し、精製水を加え析出した塩を溶解させた。得られた溶液から、Et₂O で 3 回抽出後、精製水で洗浄した。有機層を無水 MgSO₄ で乾燥、無水 MgSO₄ を濾別、減圧留去を行った。無色油状物質 **Ani-(OH)-prBr** 1.93 g(収率 92 %)で得た。(Rf value . 0.5 : CH₂Cl₂)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.27 (t, 2H, J = 8.0 Hz, Ar), 6.96-6.94 (m, 2H, Ar), 6.85-6.82(m, 1H, Ar), 4.68 (s, 2H, Ar-CH₂), 4.12 (t, 2H, J = 5.8 Hz, O-CH₂-CH₂), 3.61 (t, 2H, J = 6.4 Hz, CH₂-CH₂-Br), 2.35-2.29 (m, 2H, CH₂-CH₂-Br)

2-6-3 . 1-bromopropoxy- (3-*tert*-butyldimethylsilyloxymethylphenyl)ether

(Ani-(OTBS)-prBr)の合成



N₂ 気流下、100 mL ニロナス型フラスコに、**Bz-(OH)-prBr** 1.93 g (8.0 mmol)、imidazole 1.0 g (14.0 mmol)、DMF を 10 mL 入れよく攪拌した。N₂ 置換した別のフラスコに TBDMS-Cl 1.7 g (11.0 mmol)の DMF(10 mL)溶液を調製し、ニロナスフラスコに氷浴中でゆっくりと滴下した。室温で終夜攪拌した後、TLC によって反応完結を確認し、NaHCO₃ aq.を 20 mL 加え反応を停止した。hexane で 3 回抽出後、精製水で洗浄した。得られた有機層を無水 MgSO₄ で乾燥後、MgSO₄ を濾別、減圧留去、ポンプアップを行った。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (Hex / CH₂Cl₂ = 2 / 1 , シリカゲル TEA 処理) で精製後、ポンプアップを行った。無色油状物質 **Ani-(OTBS)-prBr** 2.3 g (収率 74 %) で得た (Rf value . 0.6 : Hex / CH₂Cl₂ = 2 / 1)

¹H-NMR (400 MHz , CDCl₃) : δ = 7.23 (t , 1H , J = 8.0 Hz , Ar) , 6.89 (m , 2H , Ar) , 6.78 (m , 1H , Ar) , 4.72 (s , 2H , Ar-CH₂-O) , 4.12 (t , 2H , J = 5.8 Hz , Ar-O-CH₂) , 3.75 (t , 2H , J = 6.4 Hz , CH₂-CH₂-Br) , 2.34 (quin , 2H , J = 6.1 Hz , CH₂-CH₂-Br)

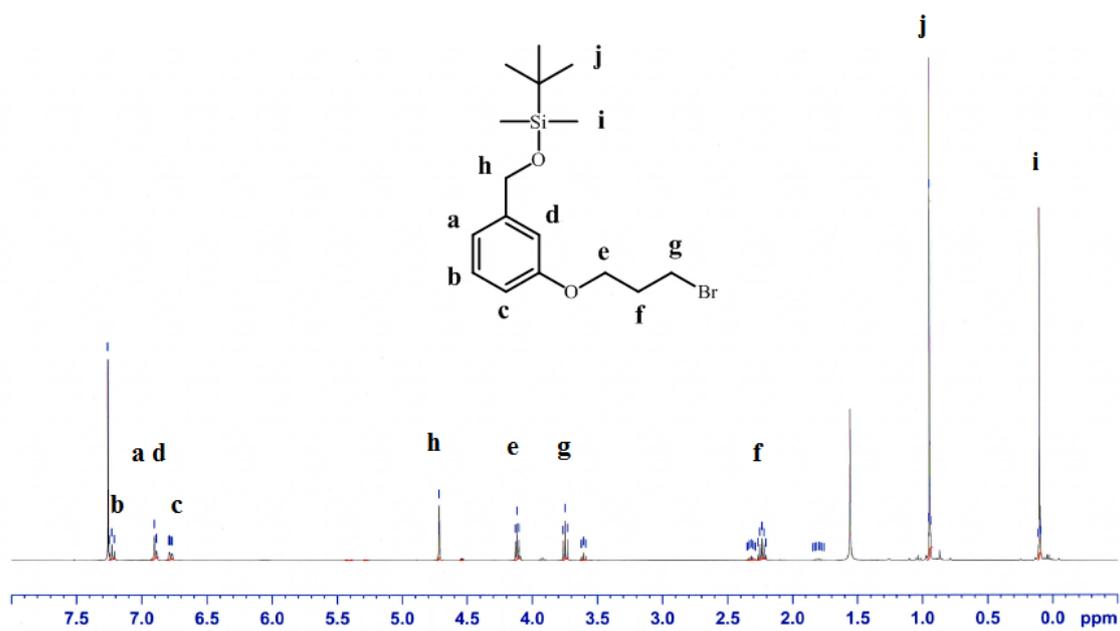
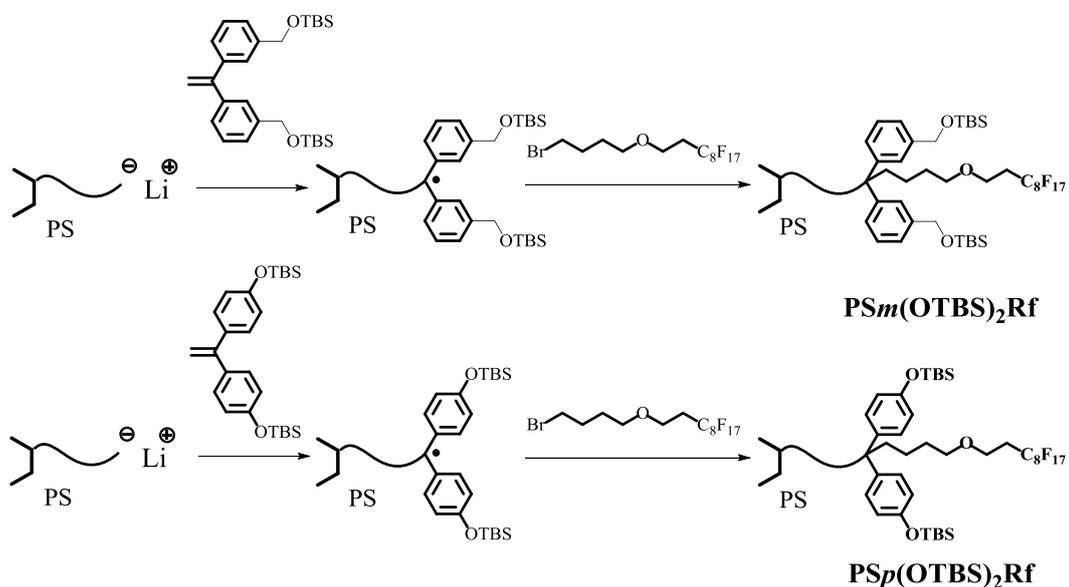


Figure 2-6-3. ¹H-NMR spectrum of Ani-(OTBS)-prBr

2-7. リビングアニオン重合

本研究では、リビングアニオン重合法によって調製したポリスチリルリチウムとジフェニルエチレン誘導体(**DPE-*m*OTBS₂**, **DPE-*p*OTBS₂**)、パーフルオロアルキル基(**Rf** 基)を有する末端官能基化試薬を反応させることで、ポリスチレン鎖末端にシリルエーテル(TBS 基)と **Rf** 基を導入した (**Scheme 2-7**)。



Scheme 2-7 . Synthesis of end-functionalized polystyrenes.

DPE 誘導体及び **Rf-Br** は 20 h 以上の凍結乾燥の後、**Bu₂Mg** (< 10 mol%)による精製を行い、THF によって希釈した (THF > *t*-BuBz + styrene + heptane (volume))。

2-7-1 . $\text{PSm}(\text{OTBS})_2\text{Rf}$ の合成

高真空下、200 mL 真空バルブ付き丸玉フラスコに *s*-BuLi / heptane 1.7 mL (0.6 mmol)を加え heptane を減圧留去した。氷浴中、styrene 3.5 mL (30.0 mmol)の *t*-BuBz 溶液 (11.5 mL)を加え呈色が安定した後、氷浴中で 10 min 攪拌した。反応溶液はポリスチリルアニオン由来の燈赤色に呈色した。発熱がない事を確認しながら室温で 30 min 攪拌し反応を完結させた。反応溶液をドライアイスアセトンバスによって-40 °Cに冷却し、**DPE-*m*OTBS₂** 0.37 g (0.8 mmol , 1.5 eq.)の THF 溶液 (18 mL)を加えた。反応溶液はジフェニルアルキルリチウム由来の濃赤色に呈色した。すばやく-78°Cまで冷却し 30 min 攪拌した後、**Rf-Br** 0.47 g (0.8 mmol , 1.5 eq.)の THF 溶液 (8 mL)を加え 30 min 攪拌した。反応溶液の色は徐々に薄くなり、約 1 分後には無色透明になった。得られた反応溶液を 300 mL の MeOH に注ぎポリマーを沈殿させた。得られたポリマーを THF 20mL に溶解させ再沈殿操作を 3 回 (MeOH → Hex → MeOH)繰り返した後、benzene 溶液からの凍結乾燥を行い精製した。白色粉末 $\text{PSm}(\text{OTBS})_2\text{Rf}$ を 2.8 g (収率 96 %)で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.23\text{-}6.23$ (br, Ar) , $4.61\text{-}4.55$ (br, Ar- CH_2) ,
 $3.47\text{-}3.40$ (br, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$) , $2.04\text{-}1.10$ (br, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$) , $0.80\text{-}0.75$ (br, *t*-Bu) , $0.06\text{-}0.01$
 (br, Si- CH_3)

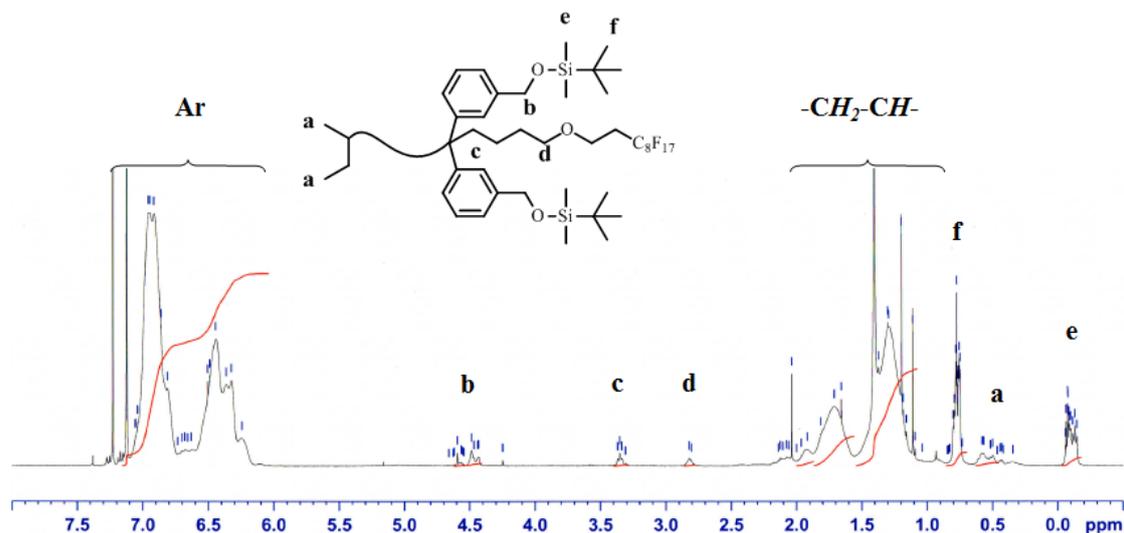


Figure 2-7-1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{PSm}(\text{OTBS})_2\text{Rf}$

2-7-2 . $\text{PSp}(\text{OTBS})_2\text{Rf}$ の合成

高真空下、100 mL 真空バルブ付き丸玉フラスコに *s*-BuLi / heptane 0.6 mL (0.2 mmol) を加え heptane を減圧留去した。氷浴中、styrene 2.3 mL (20.0 mmol) の *t*-BuBz 溶液 (7.7 mL) を加え呈色が安定した後、氷浴中で 10 min 攪拌した。反応溶液はポリスチリルアニオン由来の橙黄色に呈色した。発熱がない事を確認しながら室温で 30 min 攪拌し反応を完結させた。反応溶液をドライアイスアセトンバスによって $-40\text{ }^\circ\text{C}$ に冷却し、**DPE-*p*OTBS₂** 0.22 g (0.3 mmol, 1.5 eq.) の THF 溶液 (12 mL) を加えた。反応溶液はジフェニルアルキルリチウム由来の濃赤色に呈色した。すばやく $-78\text{ }^\circ\text{C}$ まで冷却し 30 min 攪拌した後、**Rf-Br** 0.36 g (0.3 mmol, 1.5 eq.) の

THF 溶液 (5 mL)を加え 30 min 攪拌した。反応溶液の色は徐々に薄くなり、約 1 分後には無色透明になった。得られた反応溶液を 300 mL の MeOH に注ぎポリマーを沈殿させた。得られたポリマーを THF 20mL に溶解させ再沈殿操作を 3 回 (MeOH → Hex → MeOH)繰り返した後、benzene 溶液からの凍結乾燥を行い精製した。白色粉末 **PSp(OTBS)₂Rf** を 1.8 g (収率 90 %) で得た。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 7.21-6.40 (br, Ar), 3.55-3.40 (br, -CH₂OCH₂), 1.98-1.29 (br, CH₂-CH₂)

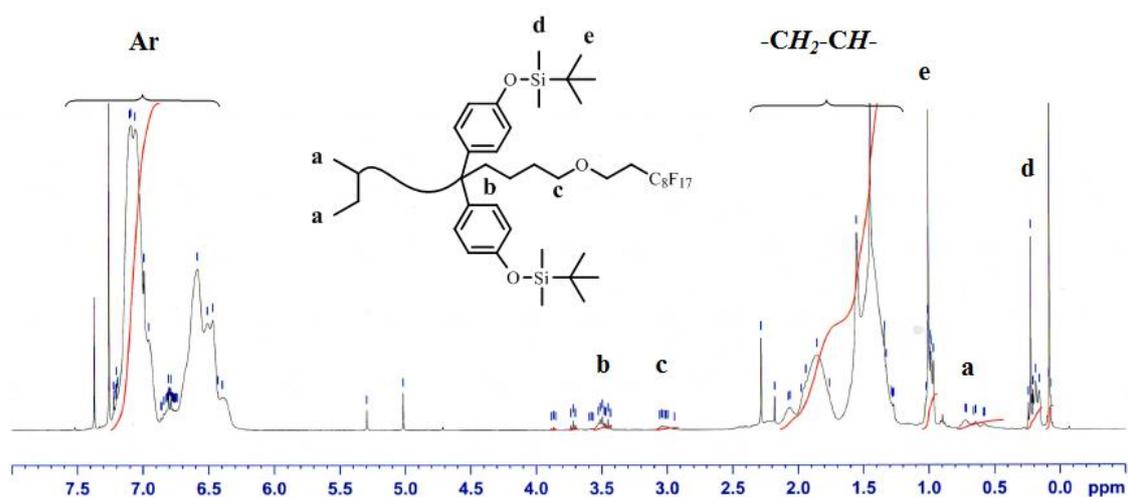
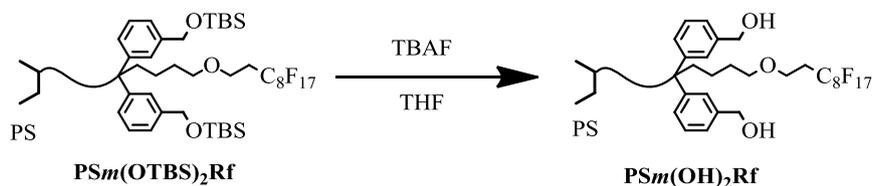


Figure 2-7-2. ¹H-NMR spectrum of **PSp(OTBS)₂Rf**

2-8. 高分子反応

脱保護反応によるポリマー鎖末端水酸基の再生、続く末端変換反応 (Williamson エーテル化反応) を用いて鎖末端にフェノールユニットおよび **Rf** 基を有するポリスチレンの合成を行った。

2-8-1. $\text{PSm}(\text{OH})_2\text{Rf}$ の合成



100 mL ナス型フラスコに、よく乾燥した $\text{PSm}(\text{OTBS})_2\text{Rf}$ 1 g (0.13 mmol)、TBAF 0.65 mL (0.65 mmol, 5.0 *eq.* / $-\text{SiR}_3$)、THF 10 mL を加え室温で 4 h 攪拌した。反応溶液を 300 mL の MeOH に注ぎポリマーを沈殿させた。得られたポリマーを THF (15 mL) に溶解させ再沈殿操作を 3 回 (MeOH \rightarrow Hex \rightarrow MeOH) 繰り返した後、benzene 溶液からの凍結乾燥を行い精製した。白色粉末 $\text{PSm}(\text{OH})_2\text{Rf}$ を 0.85 g (収率 88 %) で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.23\text{-}6.34$ (br, Ar) , $4.50\text{-}4.35$ (br, Ar- CH_2) ,
 $3.47\text{-}3.40$ (br, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2$) , $2.04\text{-}1.12$ (br, CH-CH_2) , $0.68\text{-}0.52$ (br, *s*-Bu)

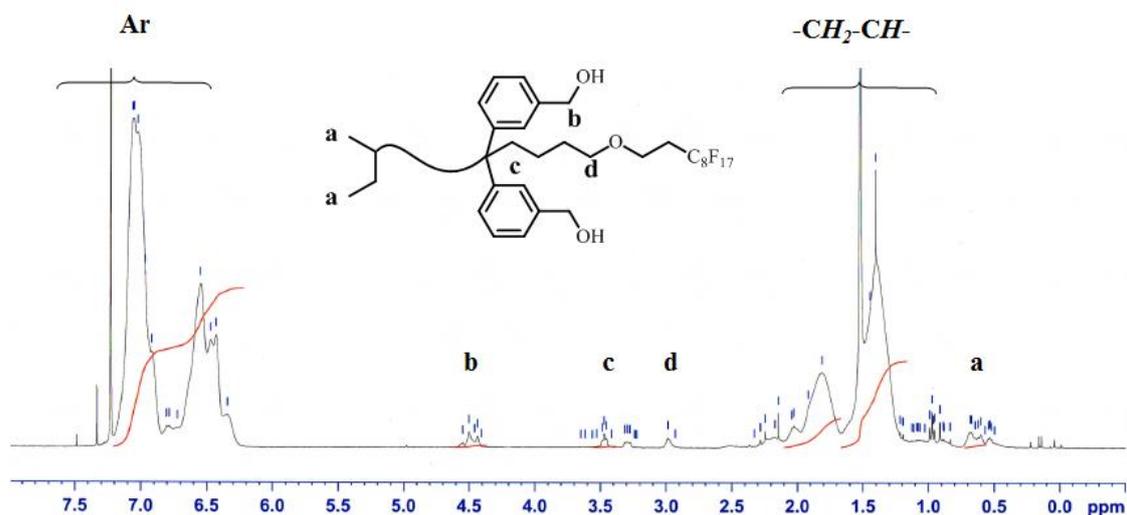
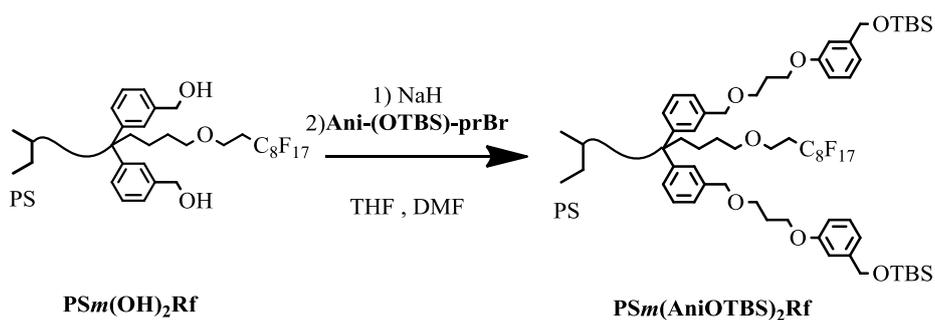


Figure 2-8-1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{PSm}(\text{OH})_2\text{Rf}$

2-8-2. $\text{PSm}(\text{AniOTBS})_2\text{Rf}$ の合成



N_2 気流下、200 mL ニロナス型フラスコに、hexane で 3 回洗浄した NaH 23.4 mg (0.96 mmol, 4.0 eq. /-OH)を加えた。そこに THF / DMF = 9 / 1 (40 mL)に溶解させた $\text{PSm}(\text{OH})_2\text{Rf}$ 0.85 g (0.12 mmol)を加え室温で 1 h 攪拌した。その後、THF / DMF

= 9 / 1 (20 mL)に溶解させた **Ani-(OTBS)-prBr** 2.6 g (7.2 mmol , 40 eq. / -OH)を加え 50 °Cで 17 h 加熱攪拌した。反応溶液を減圧留去した後、THF (15 mL)に溶解させ 300 mL の MeOH に注ぎポリマーを沈殿させた。得られたポリマーを THF (15 mL)に溶解させ再沈殿操作を 3 回 (MeOH → Hex → MeOH)繰り返した後、benzene 溶液からの凍結乾燥を行い精製した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , CDCl_3) : $\delta = 7.23\text{-}6.34$ (br , Ar) , $4.50\text{-}4.35$ (br , Ar- CH_2) , $3.47\text{-}3.40$ (br , $-\text{CH}_2\text{OCH}_2$) , $2.04\text{-}1.12$ (br , CH-CH_2) , $0.68\text{-}0.52$ (br , *s*-Bu)

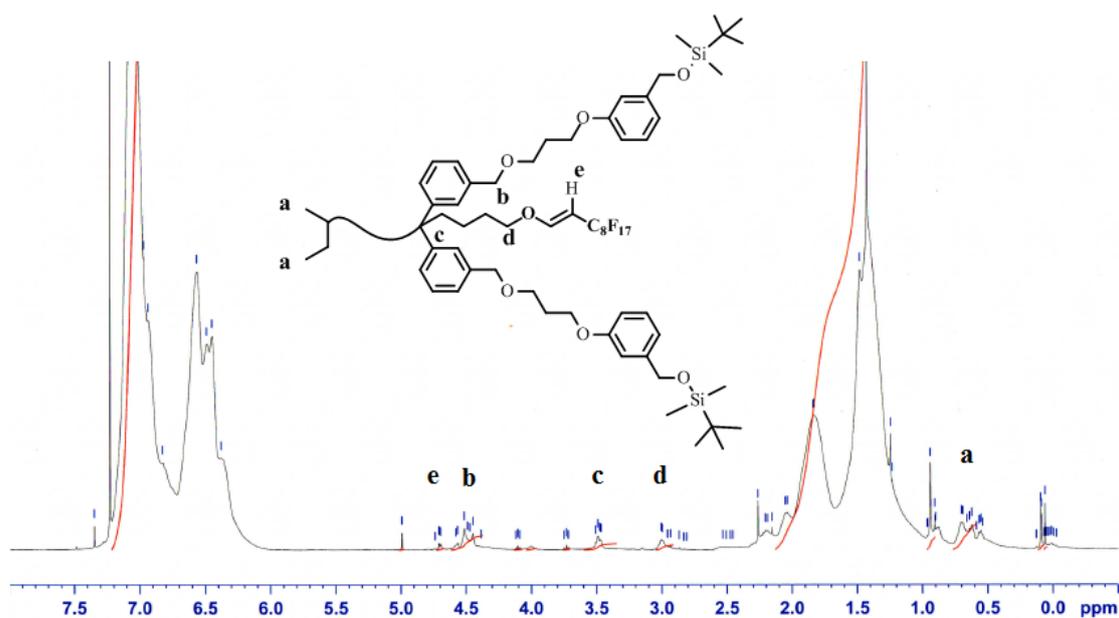
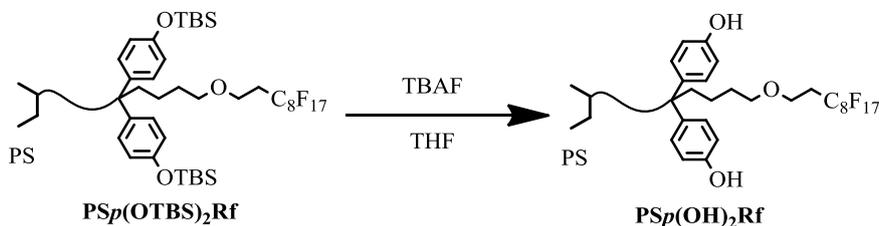


Figure 2-8-2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{PSm}(\text{AniOTBS})_2\text{Rf}$

2-8-3 . $\text{PSp}(\text{OH})_2\text{Rf}$ の合成



100 mL ナス型フラスコに、よく乾燥した $\text{PSp}(\text{OTBS})_2\text{Rf}$ 1.2 g (0.1 mmol)、TBAF 0.5 mL (0.5 mmol , 5.0 eq. / $-\text{SiR}_3$)、THF 10 mL を加え室温で 3 h 攪拌した。TLC により反応完結を確認し、反応溶液を 300 mL の MeOH に注ぎポリマーを沈殿させた。得られたポリマーを THF (15 mL) に溶解させ再沈殿操作を 3 回 (MeOH \rightarrow Hex \rightarrow MeOH) 繰り返した後、benzene 溶液からの凍結乾燥を行い精製した。白色粉末 $\text{PSp}(\text{OH})_2\text{Rf}$ を 1.1 g (収率 94 %) で得た。 $^1\text{H-NMR}$ からシリル保護由来のシグナルが完全に消失し、定量的な反応の進行を確認した。(Rf value . 0.4 : toluene)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , CDCl_3) : $\delta = 7.09\text{-}6.38$ (br , Ar) , $3.51\text{-}3.48$ (br , $-\text{CH}_2\text{OCH}_2$) , $2.27\text{-}1.22$ (br , CH-CH_2) , $0.72\text{-}0.64$ (br , *s*-Bu)

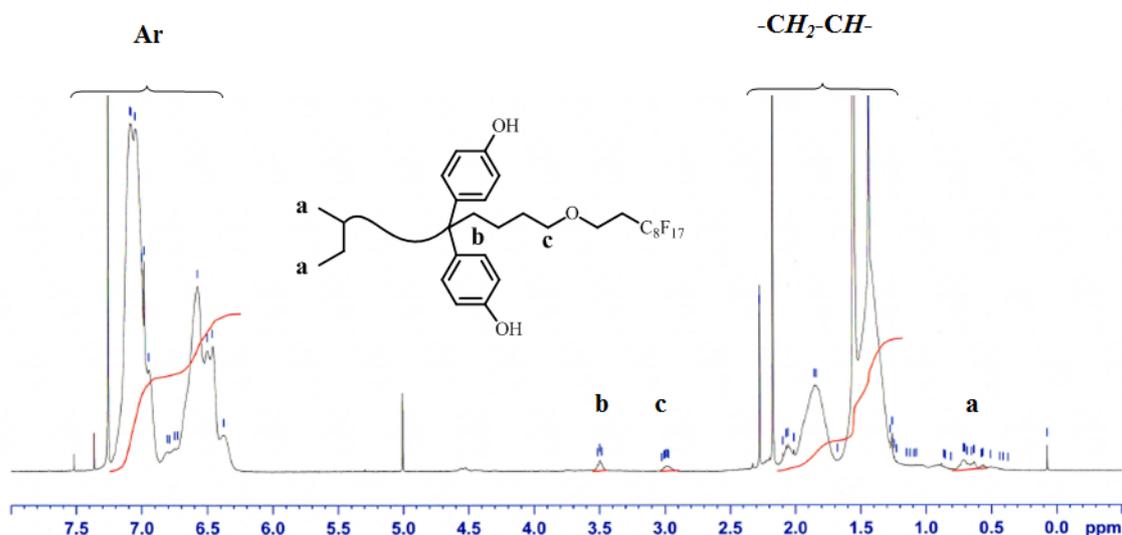
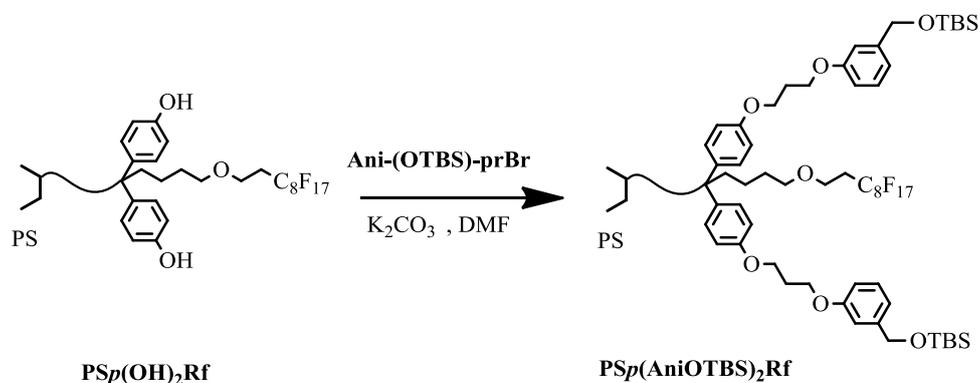


Figure 2-8-3. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{PSp}(\text{OH})_2\text{Rf}$

2-8-4. $\text{PSp}(\text{AniOTBS})_2\text{Rf}$ の合成



N_2 気流下、200 mL ニロナス型フラスコに、よく乾燥した $\text{PSp}(\text{OH})_2\text{Rf}$ 1.0g(0.09 mmol)、 K_2CO_3 0.3 g (2.0 mmol, 20 eq. / -OH)、DMF 20 mL を加え室温で 1 h 攪拌した。その後、DMF (20 mL) に溶解させた Ani-(OTBS)-prBr 2.3 g (6.3 mmol, 70 eq. / -OH) を加え 40 °C で 24 h 加熱攪拌した。TLC による反応完結の確認を行い、反応溶液を減圧留去した後、THF (15 mL) に溶解させ 300 mL の MeOH に注ぎポリ

マーを沈殿させた。得られたポリマーを THF (15 mL) に溶解させ再沈殿操作を 3 回 (MeOH → Hex → MeOH) 繰り返した後、benzene 溶液からの凍結乾燥を行い精製した。白色粉末 **PSp(AniOTBS)₂Rf** 1.0 g (収率 87 %) で得た。¹H-NMR から **Ani-(OTBS)-prBr** の定量的な反応の進行を確認した。(Rf value . 0.8 : toluene)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 7.08-6.38 (br, Ar), 4.80-4.71 (br, Ar-CH₂), 4.16-4.06 (br, CH₂OCH₂), 3.50-3.42 (br, CH₂O), 2.27-1.26 (br, CH-CH₂), 0.96-0.94 (br, *t*-Bu), 0.71-0.56 (br, *s*-Bu), 0.10-0.05 (br, Si-CH₃)

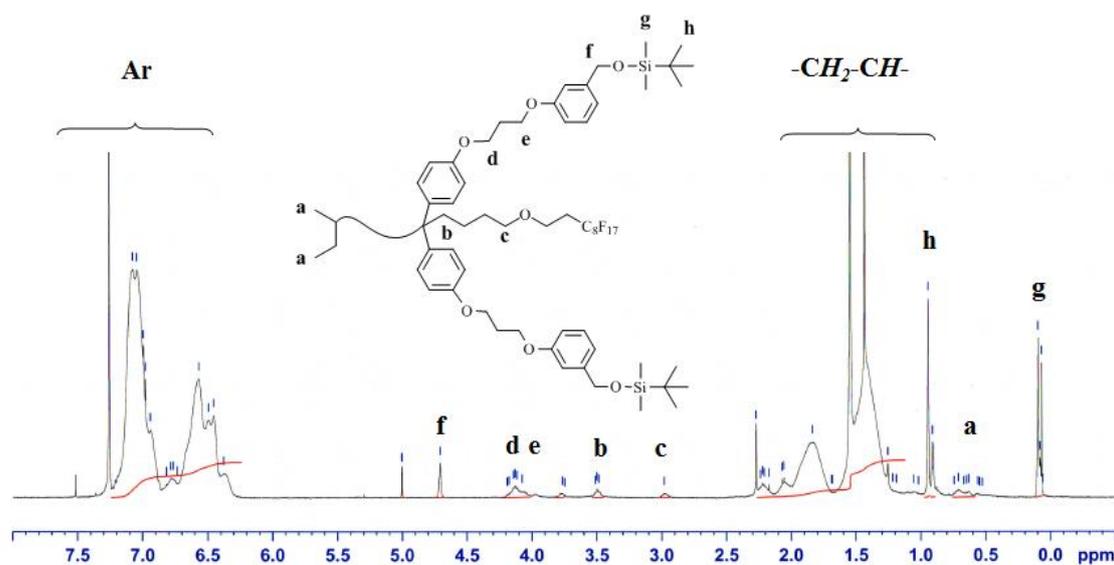
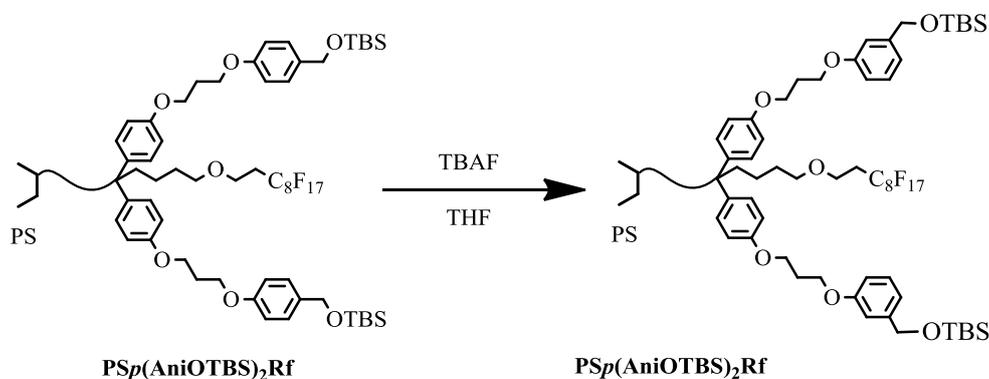


Figure 2-8-4. ¹H-NMR spectrum of **PSp(AniOTBS)₂Rf**

2-8-5 . $\text{PSp}(\text{AniOH})_2\text{Rf}$ の合成



100 mL ナス型フラスコに、よく乾燥した $\text{PSp}(\text{AniOTBS})_2\text{Rf}$ 0.8 g (0.07 mmol)、TBAF 0.4 mL (0.35 mmol , 5.0 eq. / $-\text{SiR}_3$)、THF 10 mL を加え室温で 4 h 攪拌した。TLC により反応完結を確認し、反応溶液を 300 mL の MeOH に注ぎポリマーを沈殿させた。得られたポリマーを THF (15 mL) に溶解させ再沈殿操作を 3 回 (MeOH \rightarrow Hex \rightarrow MeOH) 繰り返した後、benzene 溶液からの凍結乾燥を行い精製した。白色粉末 $\text{PSp}(\text{OH})_2\text{Rf}$ を 0.7 g (収率 86%) で得た。 $^1\text{H-NMR}$ からシリル保護由来のシグナルが完全に消失し、定量的な反応の進行を確認した。(Rf value . 0.4 : toluene)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , CDCl_3) : $\delta = 7.08\text{-}6.38$ (br , Ar) , $4.80\text{-}4.71$ (br , Ar- CH_2) , $4.16\text{-}4.06$ (br , CH_2OCH_2) , $3.50\text{-}3.42$ (br , CH_2O) , $2.27\text{-}1.26$ (br , CH-CH_2) , $0.71\text{-}0.56$ (br , *s*-Bu)

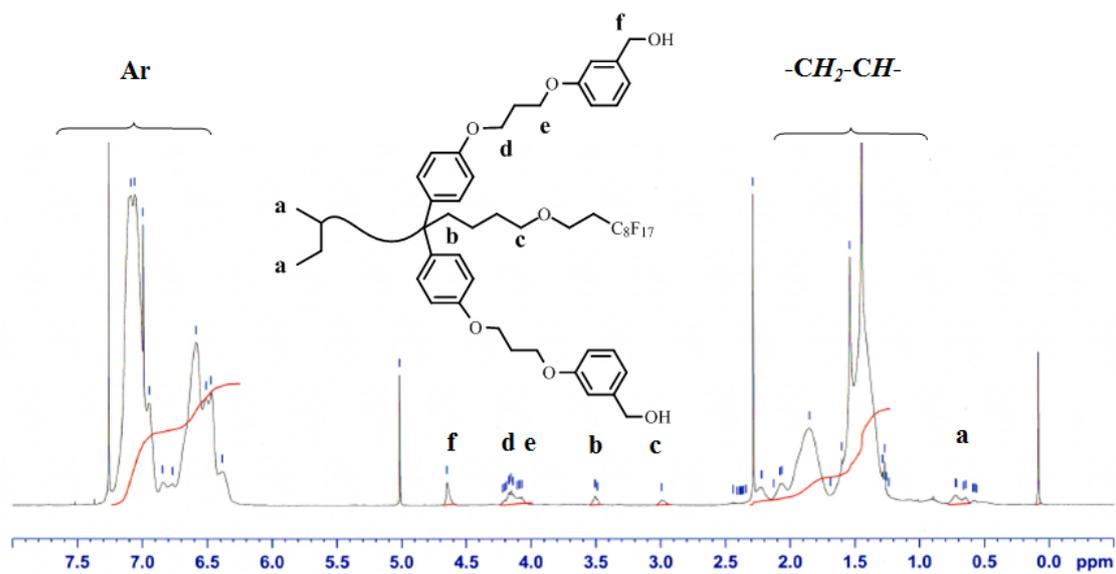


Figure 2-8-5. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{PSp}(\text{AniOH})_2\text{Rf}$

2-9. ポリマーフィルムの製膜および表面処理

溶媒キャスト

スナップバイヤルにポリマー 6 wt% の THF 溶液を調製し、アルミホイルで遮光しながら 1 h 溶液を攪拌した。ガラスシャーレ上にガラス基板を敷き詰め、調製した溶液を注ぎ溶媒を揮発させた後、フィルムを回収した。得られたポリマーフィルムは、一晩風乾した後、真空オーブンをを用いて室温で 1h 真空乾燥することによって残留溶媒を取り除いた。

UV 照射

UV ランプ (AS ONE Handy UV Lamp SUV-6) を用い、254 nm、9W の条件下で、ポリマーフィルムから約 3 cm 離して UV 照射を行った。

第3章

鎖末端にフェノールユニットを有する

含フッ素ポリスチレンの合成と評価

3-1. はじめに

本研究では、フェノールユニットの縮合反応を用いた表面架橋による末端 **Rf** 基化ポリマーフィルム of 安定した撥水・撥油性表面の構築を行うため、鎖末端に **Rf** 基とフェノールユニットを同時に有するポリマーの合成する必要がある。そこで本研究では鎖末端に 2 つの異なる官能基を同時に有するポリマーの合成を行うため、1,1-diphenylethyrene (**DPE**)に着目した。

DPE は 2 つのフェニル基により高い立体障害を持つため、styrene や 1,3-ジエン類のリビングポリマー末端のカルバニオンと 1 : 1 で定量的に反応することが報告されている。さらに様々な保護基を用いて保護された官能基を置換された **DPE** 誘導体が合成され、リビングポリマーと反応させることで官能基の定量的な導入が行われ、より一般的な導入法が確立されている (**Figure 3-1-1**)²⁷。加えて、リビングポリマー末端のカルバニオンと **DPE** との反応では、反応後再びカルバニオンが生成するため **DPE** が有する保護された官能基とは別に、官能基を有する求電子試薬定量的に導入することが可能であり、末端に異なる官能基を同時に有するポリマーの合成を行う事が可能である。

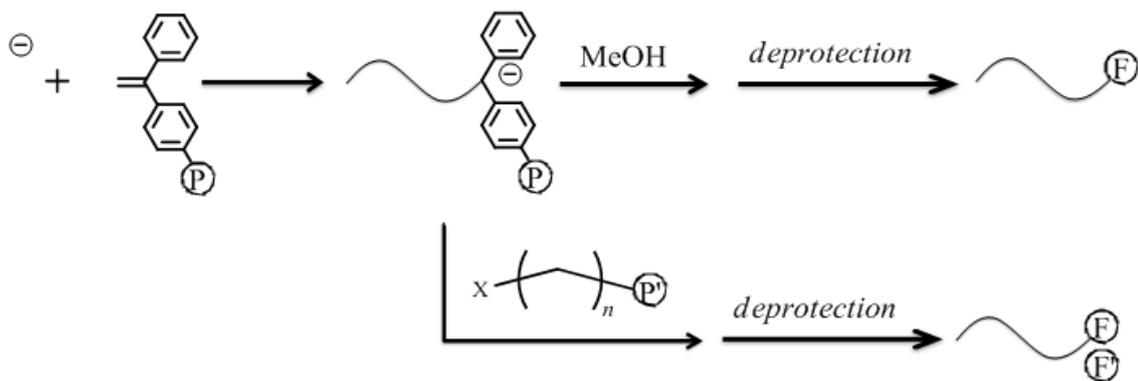


Figure 3-1-1 . Synthesis of end-functionalized polymers by the reaction of living polymer with functionalized DPE derivative .

そこで本研究では、反応点となる官能基(ヒドロキシ基)をポリマー鎖末端に導入するため、ヒドロキシ基をシリルエーテルで保護した **DPE** 誘導体(**Figure 3-1-2**)の合成を行った。加えて、ポリマー鎖末端に **Rf** 基またはフェノールユニットを導入するため、これらの官能基をそれぞれ有するハロゲン化アルキルの合成を行った(**Figure 3-1-3**)。

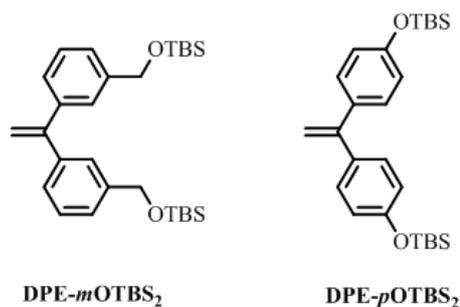


Figure 3-1-2 . 1,1-diphenylethylene (**DPE**) derivatives with protect hydroxy groups.

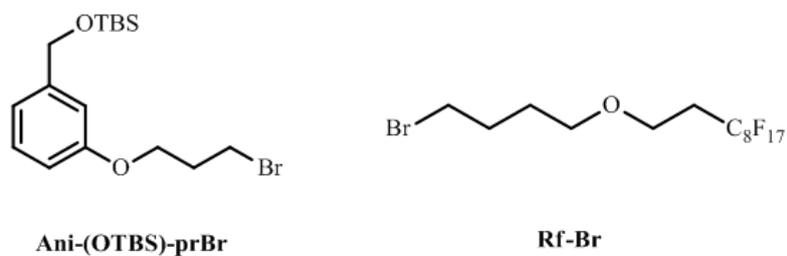


Figure 3-1-3 . Alkyl halide containing phenol units and / or **Rf** groups.

次に、合成した **DPE** 誘導体とハロゲン化アルキルを用いリビングアニオン重合法と定量的な末端変換反応により、鎖末端に **Rf** 基とフェノールユニットを同時に有する片末端官能基化 **PS** の合成を行った。

片末端官能基化 **PS** の合成は、リビングアニオン重合法を用いて行った。リビングアニオン重合法は、適応できるモノマーの種類が多く、広範囲の分子量領域で設計通りの分子量を有するポリマーを得ることが可能である。さらに、生長末端は非常に反応性の高いカルバニオンであるにもかかわらず、停止反応や連鎖移動反応を伴わずに安定に存在できるため、調製したリビングポリマーと求電子試薬との定量的な反応でテレケリックポリマーの合成が可能である。実際に、リビングアニオン重合法を用いた様々な鎖末端官能基化ポリマーの合成が報告されている。その中でも、1,1-diphenylethyrene (**DPE**)誘導体を用いると導入個数や導入位置など分子設計の範囲が非常に広がる²⁷⁻³⁰。それは、**DPE** 誘導体はアニオン種と容易に反応しアルキルジフェニルアニオンを生成するが、単独重合性を持たないためにリビングポリマーと 1:1 反応を起こすことに由来する。この手法を基にして、本研究ではリビングアニオン重合法、続く定量的な末端変換反応を用いて鎖末端に **Rf** 基とフェノールユニットを同時に有するポリスチレンの合成を行った(**Figure 3-1-4**)。

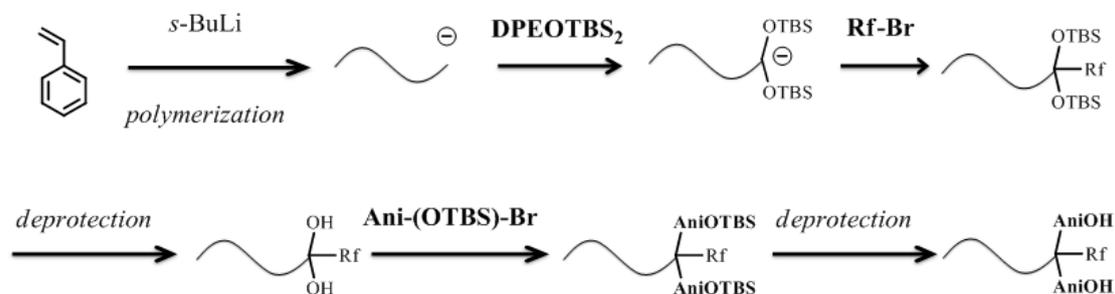
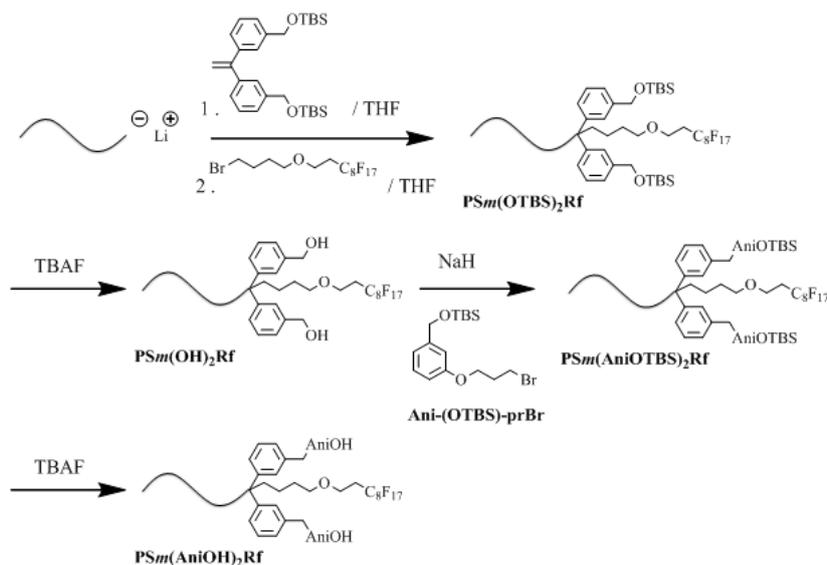


Figure 3-1-4. Synthesis of end-functional polystyrene with **Rf** groups and phenol units.

3-2. ポリスチレン鎖末端に導入されたベンジルアルコキシドを用いた Williamson エーテル化反応

用いた Williamson エーテル化反応

リビングアニオン重合条件下に適応できない官能基の導入法の 1 つとして、鎖末端にアルコールやフェノールを導入しておき、これを目的の官能基を導入するための前駆体とする方法がある。具体的には、シリルエーテルの導入、シリル基の脱保護による水酸基の再生、そして目的の官能基を有する求電子試薬との Williamson エーテル化反応を経由することで鎖末端への官能基を導入する。杉山らは、ポリスチレンの鎖末端に導入したフェノールと **Rf** 基を有するブロモプロパンとの定量的な反応によって、直接導入が困難な **Rf** 基化ポリマーの合成に成功している^{11, 31}。そこで、フェノールユニットを有する求電子試薬を合成し、ポリスチレン鎖末端のアルコキシドとの反応による鎖末端の官能基化を目指した(Scheme 3-1)。



Scheme 3-2. Fluorinated polystyrene with phenol units was synthesized by the addition reaction of PS-Li to **DPE-*m*(OTBS)₂** and subsequent Williamson reaction with **Ani-(OTBS)-Br** via benzylalcohol functions regenerated after deprotection.

開始剤に *s*-BuLi を用いて、*t*-BuBz 中で styrene の重合を行った。高真空下で開始剤である *s*-BuLi に、0 °C で styrene の *t*-BuBz 溶液を素早く加えると、反応系内は数秒かけてゆっくりとポリスチリルリチウム由来の橙赤色を呈した。そのまま水浴で 30 min 攪拌した後、発熱がない事を確認しながら室温でさらに 30 min 反応させることで重合を完結させた。

炭化水素系溶媒において、ポリスチリルリチウムの **DPE** への求核付加反応は非常に遅いため、反応系に THF を加えることでポリスチリルリチウムの反応性を向上させた。調整したポリスチリルリチウムの *t*-BuBz を -40 °C に冷却し、**DPE-*m*OTBS₂** の THF 溶液を素早く滴下した。滴下温度は *t*-BuBz の融点(m.p. -58 °C)を考慮している。また THF の体積は、炭化水素系溶媒の総体積より過剰 (THF > styrene + *t*-BuBz + heptane (volume))となるようにしている。**DPE-*m*OTBS₂** を滴下し、反応系が 1,1-ジフェニルアルキルリチウム由来の濃赤色に呈色したことを確認し、すぐに反応溶液を -78 °C に冷却した。30 min 攪拌した後、**Rf-Br** の THF 溶液を素早く滴下した。反応溶液は、濃赤色から徐々に薄くなり、滴下 1 min 後には無色透明になった。念のため、30 min 間 -78 °C で放置した後、少量の MeOH を加えた。反応溶液を多量の MeOH へ注ぎポリマーを沈殿させた。ポリマーの精製は、ポリマーの THF 溶液を多量の MeOH、又は Hexane へ注ぐ再沈殿操作と、ベンゼン溶液からの凍結乾燥によって行った。

得られたポリマー (**PS_{*m*}(OTBS)₂Rf**)の GPC 測定 (**Figure 3-2**)と ¹H-NMR 測定 (**Figure 3-3**)の結果を示す。¹H-NMR スペクトルより、開始剤であるブチル基中のメチル基 (-CH₃)に由来するシグナルと、側鎖のフェニル基に由来するシグナルの積分強度比より求めた絶対分子量 ($M_{n, \text{obs.}} = 6.3\text{K}$)は設計分子量 ($M_{n, \text{calcd}} = 6.0\text{K}$)とほぼ一致していた。同様に開始剤のシグナルと **DPE-*m*OTBS₂** 中のベンジ

ルプロトン(-Ar-CH₂OSi)のシグナル、**Rf-Br** 由来のメチレン (-CH₂(CH₂)₃OCH₂CH₂C₈F₁₇) のシグナルとの積分強度比によって求めた鎖末端の-ArCH₂OSiMe₂^tBu 基、-導入率はそれぞれ 98 %、97 %であり 2 つの異なる官能基の定量的な導入に成功した。GPC 測定ではわずかに主鎖同士のカップリング物と思われるピークが検出された。しかし面積比はわずか 3%であるため、今後の高分子反応、測定には影響がないと考えた。メインピークは、狭い分子量分布($M_w / M_n = 1.02$)を示し、さらに GPC より求めた相対分子量($M_n = 6.6K$)は上で求めた絶対分子量 ($M_n = 6.4K$)と近い値を示した。以上より、鎖末端に 2 つの異なる官能基を有するポリスチレンの精密合成に成功した。

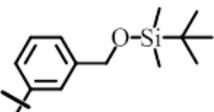
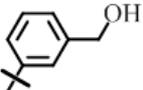
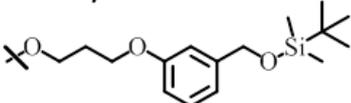
続いて、鎖末端に導入されたシリルエーテルに TBAF を反応させ、脱保護反応による水酸基の再生を行った (**PSm(OH)₂Rf**)。

THF 溶媒中、室温で脱保護反応は定量的に進み、¹H-NMR 測定によってシリルエーテル (-O-SiMe^tBu)由来のシグナルは完全に消失してことにより、鎖末端に 2 つのベンジルアルコールを有する含フッ素ポリスチレン(**PSm(OH)₂Rf**)の合成に成功した。

得られたポリマーの水酸基と **Ani-(OTBS)-prBr** との Williamson エーテル化反応を行い、鎖末端へのフェノールユニットの導入を検討した(**PSm(AniOTBS)₂Rf**)。N₂ 気流下、200 mL 二口ナス型フラスコに、NaH を加えた。そこに THF / DMF = 9 / 1 (40 mL)に溶解させた **PSm(OH)₂Rf** を加え室温で 1 h 攪拌した。その後、THF / DMF = 9 / 1 (20 mL)に溶解させた **Ani-(OTBS)-Br** を加え 50 °C で 17 h 加熱攪拌した。放冷後、反応溶液を減圧留去した。得られた残渣を THF に溶解し、多量の MeOH に注ぎポリマーを沈殿操作させた。ポリマーの精製は、ポリマーの THF 溶液を多量の MeOH、又は Hexane へ注ぐ再沈殿操作と、ベンゼン溶液からの凍結乾燥によって行った。¹H-NMR スペクトルから、4.0 ppm 付近のフェノールユ

ニットのアルキル鎖(-OCH₂CH₂CH₂OAr)は観測されず、4.7 ppm 付近に新たなピークが観測された。これは強塩基である NaH による **Rf** 基の隣接メチレンの水素の引き抜きが起きたと考えられる。ベンジルアルコールの水酸基より **Rf** 基の隣接メチレンの水素 (-CH₂CH₂C₈F₁₇)の方が高い酸性度であると推定している。以上の結果から、鎖末端ベンジルアルコールユニットを用いた Williamson エーテル化反応は副反応を伴い、フェノールユニットの導入には至らなかった。

Table 3-3-1 . Synthesis of PSm (AniOTBS)₂Rf

polymer		$M_n \times 10^{-3}^b$	M_w / M_n^b	functionality	
type	functional groups			calcd.	obs. ^a
PSm (OTBS) ₂ Rf		6.6	1.02	4	3.96
PSm (OH) ₂ Rf		6.4	1.02	4	3.96
PSm (AniOTBS) ₂ Rf		6.4	1.02	8	0

a : Determined by ¹H-NMR

b : Determined by GPC

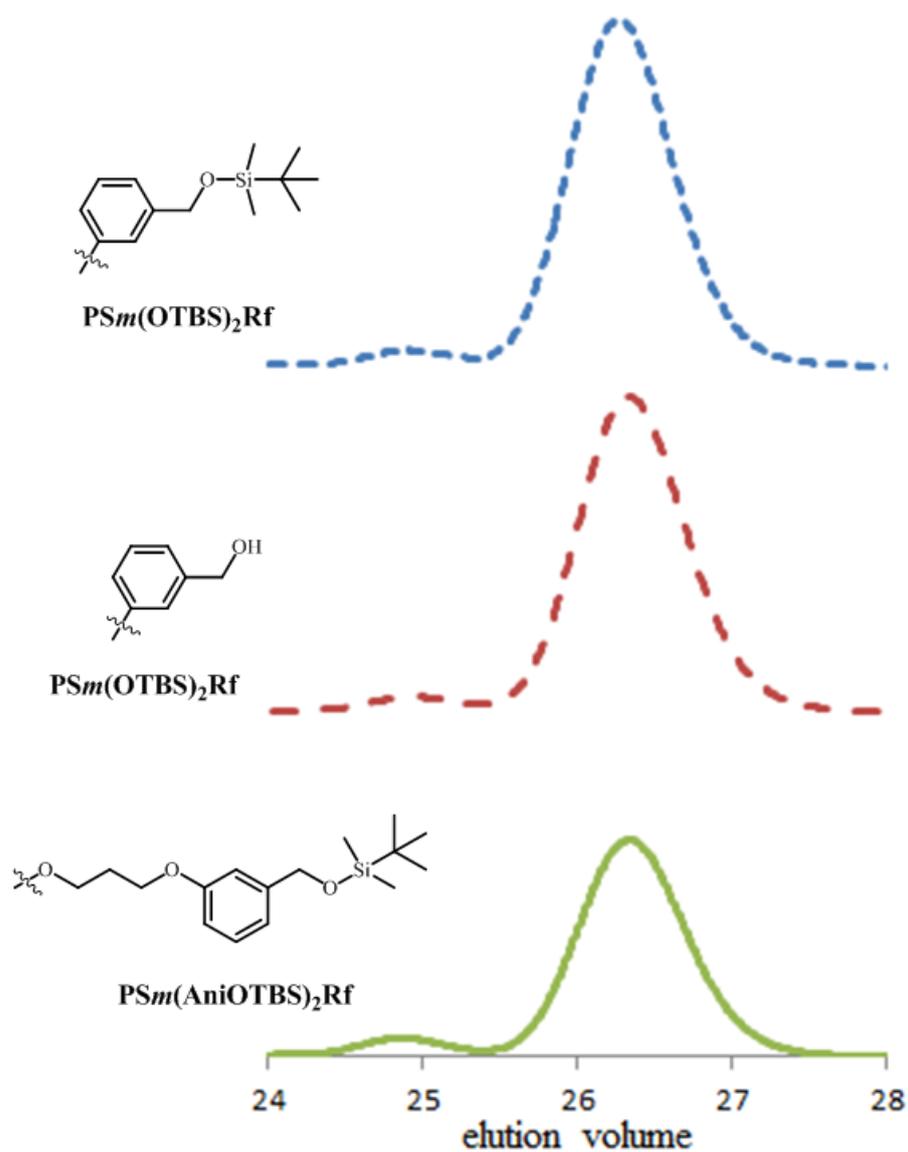


Figure 3-2-1 . GPC curves of fluorinated polystyrene with phenol unit synthesized by Williamson reaction with **Ani-(OTBS)-prBr** via the benzylalcohol functions regenerated after deprotection .

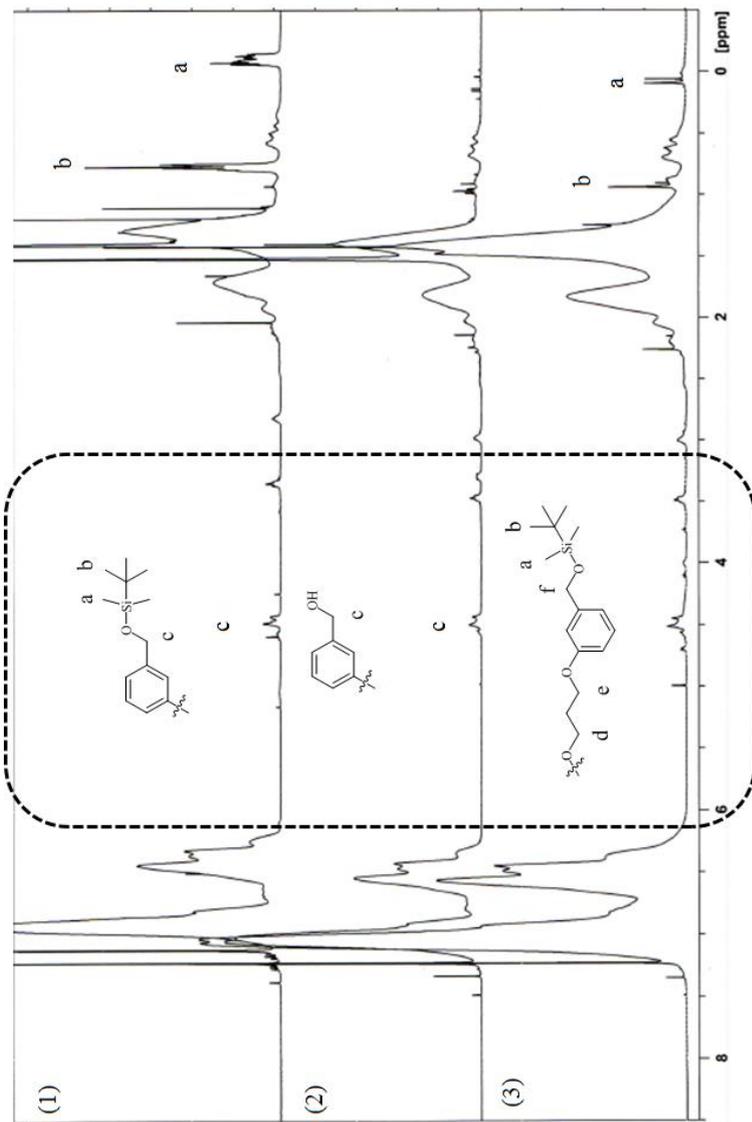
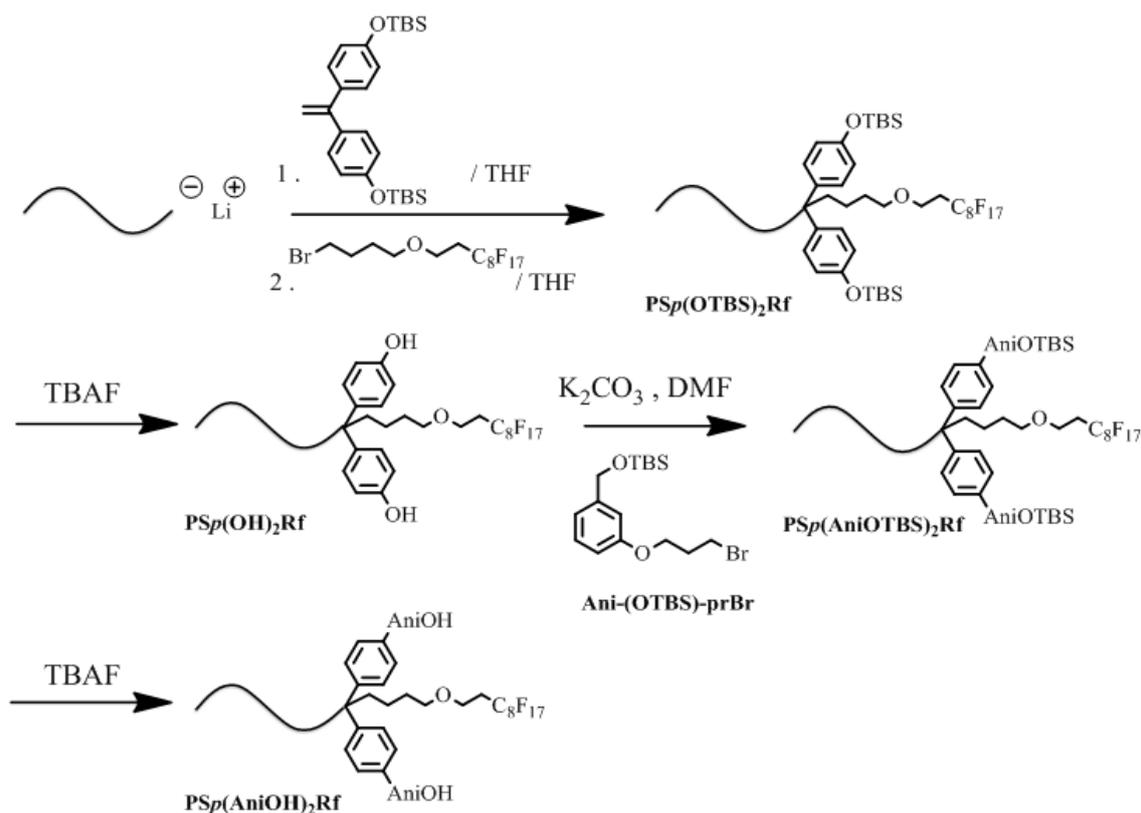


Figure 3-2-2. ¹H-NMR spectrum of end-functionalized Fluorinated polystyrene with (1) *t*-butyldimethylsilyloxy benzyl groups (PS*m*(OTBS)₂RF), (2) benzyl alcohol groups (PS*m*(OH)₂RF), (3) *t*-butyldimethylsilyloxy benzyl propoxy groups (PS*sp*(AniOTBS)₂RF).

3-3. ポリスチレン鎖末端に導入されたフェノール性水酸基を

用いた Williamson エーテル化反応



Scheme 3-3. Fluorinated polystyrene with phenol units was synthesized by the addition reaction of PS-Li to DPE-*p*OTBS₂ and subsequent Williamson reaction with Ani-(OTBS)-Br via phenol functions regenerated after deprotection.

前節と同様の方法により、鎖末端に-OSiMe₂^tBu 基と **Rf** 基を同時に有するポリマー (**PSp(OTBS)₂Rf**)を得た。得られたポリマーは設計分子量 ($M_{n \text{ calcd. }} = 10.0\text{K}$)と実測分子量 ($M_{n \text{ obs. }} = 10.3\text{K}$)がほぼ一致しており、非常に狭い分子量分布を示した ($M_w / M_n = 1.02$)。鎖末端の-ArOSiMe₂^tBu 基および **Rf** 基を同時に有するポリマーの末端導入率はどちらも定量的であった。フェニルシリルエーテルは、シリ

ル基中のメチル基由来のシグナル ($-\text{SiMe}_2$)の積分強度比を 1.5 倍にし、開始剤のブチル基と比較することで算出した。

続いて、鎖末端に導入されたシリルエーテルの TBAF を反応させ、脱保護反応による水酸基の再生を行った ($\text{PSp}(\text{OH})_2\text{Rf}$)。THF 溶媒中、室温で脱保護反応は定量的に進み、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルによって 1.0 ppm、0 ppm 付近のシリルエーテル ($-\text{O-SiMe}_2^t\text{Bu}$)由来のシグナルは完全に消失してことにより、鎖末端に 2 つのフェノールを有する含フッ素ポリスチレンの合成に成功した。

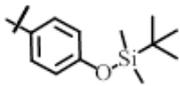
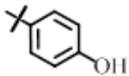
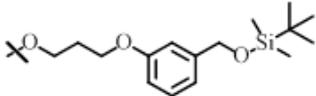
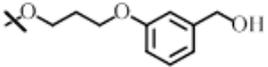
得られたポリマーのフェノール性水酸基と $\text{Ani}(\text{OTBS})\text{-Br}$ との Williamson エーテル化反応を行い、鎖末端へのフェノールユニットの導入を検討した ($\text{PSp}(\text{AniOTBS})_2\text{Rf}$)。 $\text{PSp}(\text{OH})_2\text{Rf}$ 、 K_2CO_3 を DMF に溶解させ室温で 1 h 攪拌した。その後、DMF に溶解させた $\text{Ani}(\text{OTBS})\text{-prBr}$ を加え、 40°C で 24 h 加熱攪拌した。放冷後、反応溶液を減圧留去した。得られた残渣を THF に溶解し、多量の冷 MeOH へ注ぎポリマー沈殿させた。ポリマーの精製は、ポリマーの THF 溶液を、多量の冷 MeOH、又は冷 Hexane へ注ぐ再沈殿操作と、ベンゼン溶液からの凍結乾燥によって行った。

得られたポリマーの GPC 測定(*Figure 3-3-1*)と $^1\text{H-NMR}$ 測定(*Figure 3-3-2*)の結果を示す。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルより、反応の進行によって 4.7 ppm 付近にベンジル ($-\text{Ar-CH}_2\text{O}$)由来のシグナル、4.2 ppm 付近に酸素の隣接メチレン基 ($-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$)のシグナル、1.0 ppm、0 ppm 付近シリルエーテル ($-\text{ArCH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$)由来のシグナルが観察された。これらと開始剤由来のブチル基との積分強度比によって求めた末端導入率は定量的であった。GPC カーブは単峰性であり、分子量分布も非常に狭い値であった ($M_w/M_n=1.02$)。したがって、反応中主鎖の切断や架橋等の副反応は起きていない。

最後に、鎖末端に導入されたフェノールユニットのシリルエーテルの TBAF を

反応させ、脱保護反応による水酸基に再生を行った (**PSp(AniOH)₂Rf**)。THF 溶媒中、室温で脱保護反応は定量的に進み、¹H-NMR スペクトルにより 1.0 ppm、0 ppm 付近のシリルエーテル (-O-SiMe₂^tBu)由来のシグナルは完全に消失したことにより、目的化合物 **PSp(AniOH)₂Rf** の合成に成功した。

Table 3-3 . Synthesis of **PSp(AniOH)₂Rf**

polymer		$M_n \times 10^{-3}^b$	M_w / M_n^b	functionality	
type	functional groups			calcd.	obs. ^a
PSp(OTBS)₂Rf		11.30	1.02	18.00	18.00
PSp(OH)₂Rf		11.00	1.02	-	-
PSp(AniOTBS)₂Rf		11.70	1.02	8.00	8.00
PSp(AniOH)₂Rf		11.50	1.02	8.00	8.00

a : Determined by ¹H-NMR

b : Determined by GPC

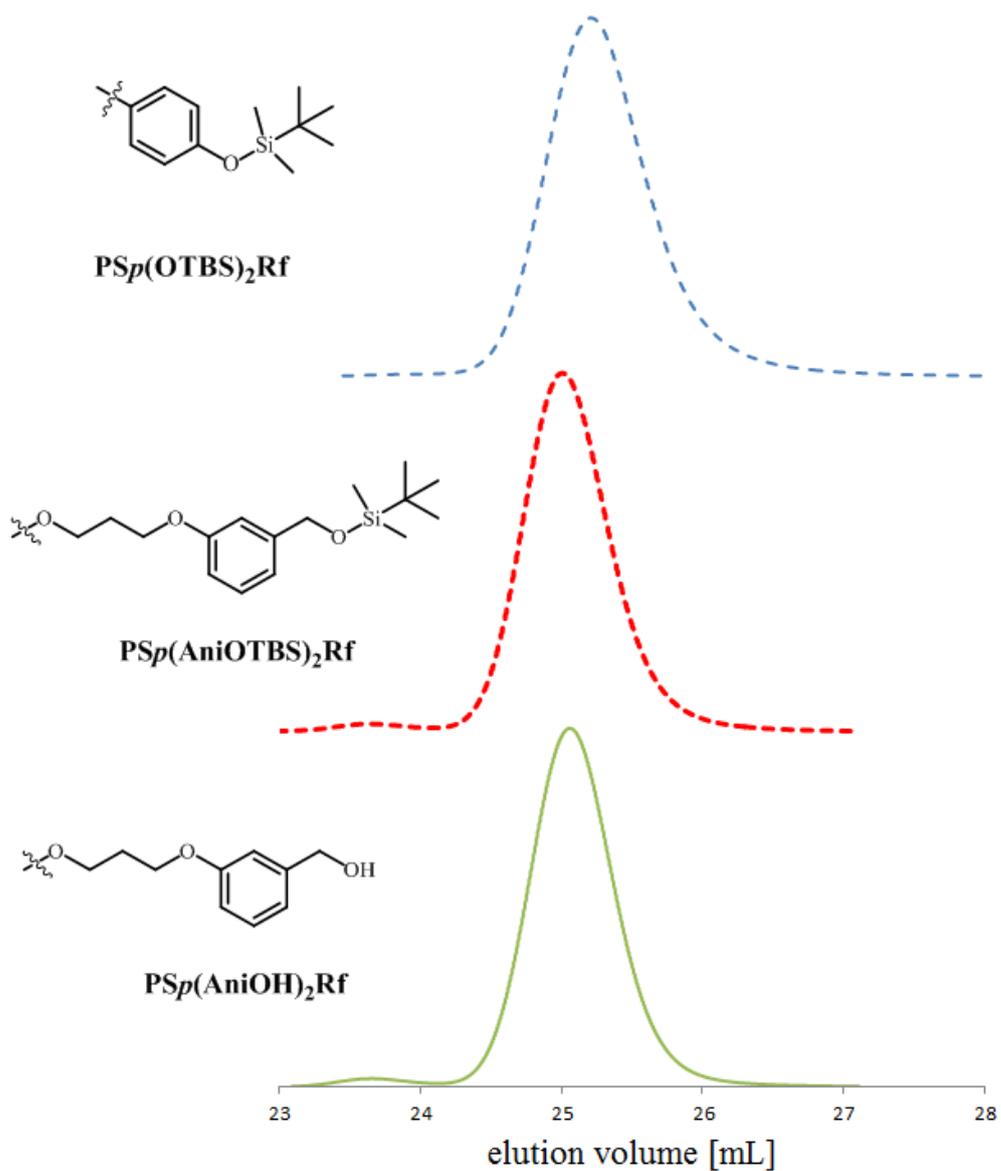


Figure 3-3-1 . GPC curves of fluorinated polystyrene with phenol unit synthesized by Williamson reaction with **Ani-(OTBS)-prBr** via the phenol functions regenerated after deprotection.

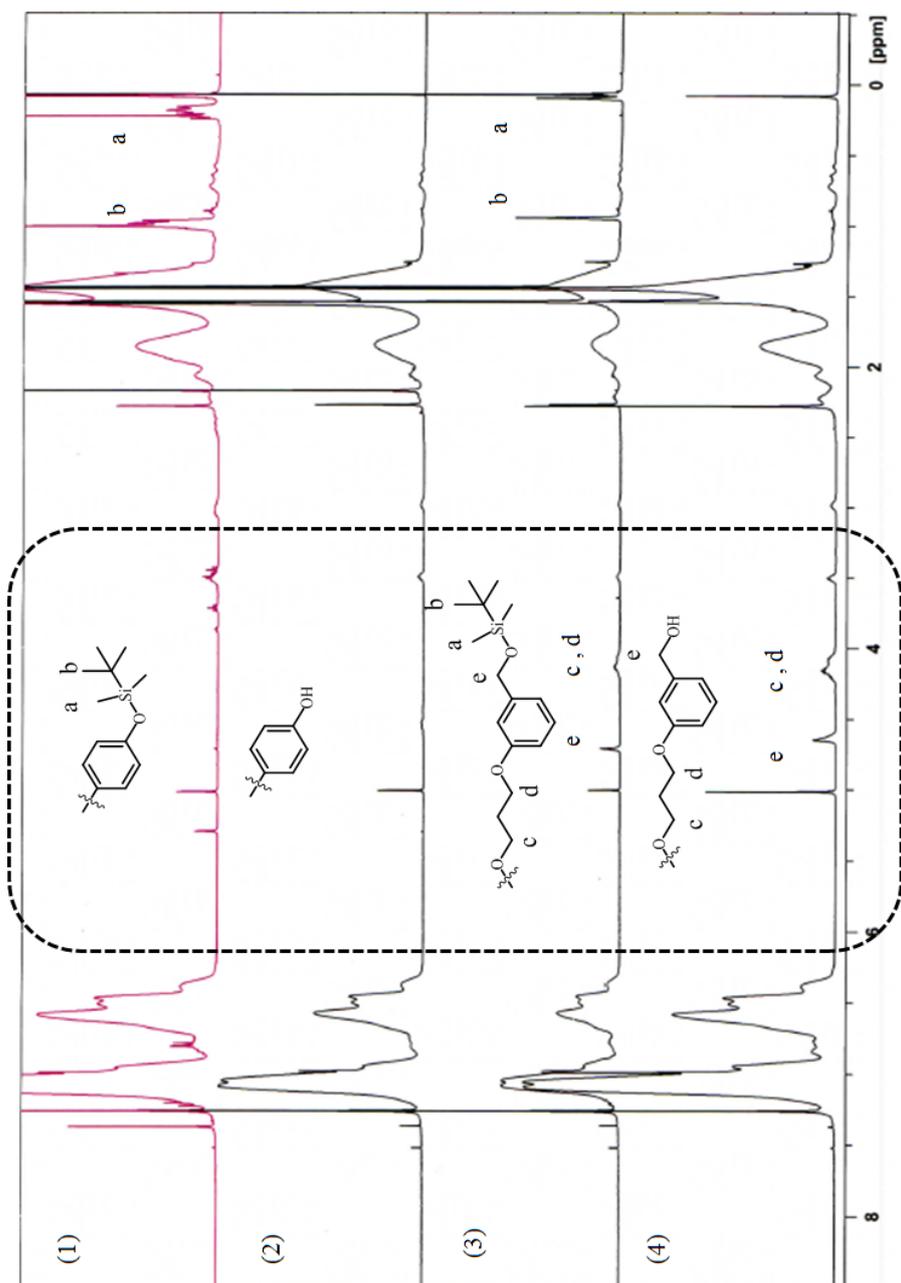


Figure 3-3-2. ¹H-NMR spectrum of end-functionalized Fluorinated polystyrene with (1) *t*-butyldimethylsilyloxy phenyl groups (PSP(OTBS)₂Rf), (2) phenol groups (PSP(OH)₂Rf), (3) *t*-butyldimethylsilyloxy benzyl propoxy groups (PSP(AniOTBS)₂Rf), (4) hydroxy methyl phenyl propoxy groups (PSP(AniOH)₂Rf).

3-4. ポリマーフィルムの表面評価

前節で述べた通り、リビングアニオン重合法と続く定量的な末端変換反応を用い鎖末端に **Rf** 基と分子運動性の異なるフェノールユニットを同時に有する PS の合成に成功した。これらのポリマーと、それぞれの前駆体であるシリルエーテルを含むポリマーの計 4 種類のポリマー(**Figure 3-4-1**)を用いてフィルムを作製し解析を行った。

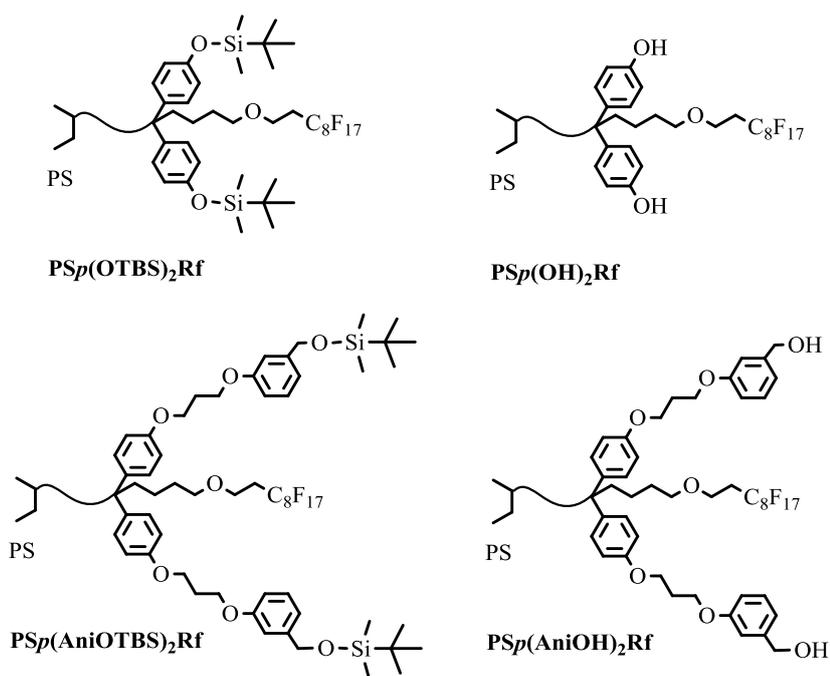


Figure 3-4-1 . End-functionalized polystyrenes with both **Rf** group and phenol units.

得られたポリマーを溶媒キャスト法によりカバーガラス上に製膜後、高真空下でアニール処理を行った。次いで UV 照射 (AS ONE Handy UV Lamp SUV-6) を 254 nm、9W の条件下で行った。これにより末端官能基間の縮合反応を行うことでフィルム表面の **Rf** 基の運動性を低下させ、安定な撥水・撥油性フィルム表面の構築を目指した(*Figure 3-4-2*)。

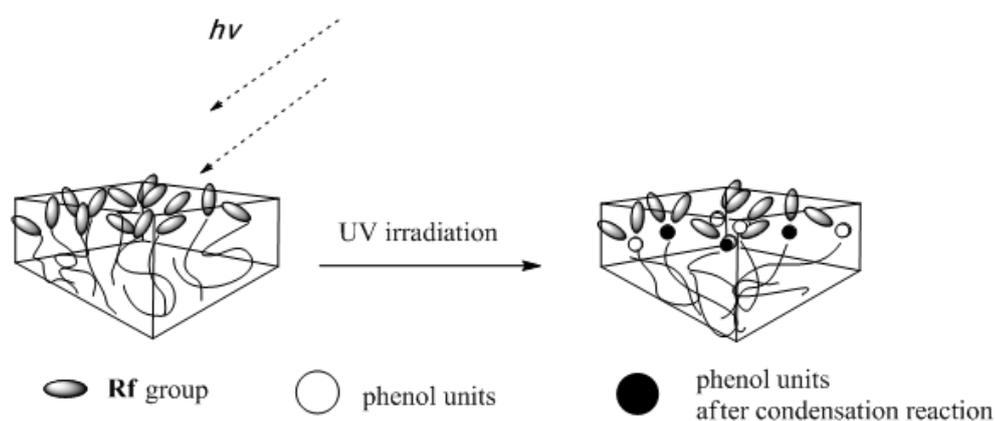


Figure 3-4-2. Schematic illustration of fluoro polymer film surface with phenol units.

まず、フィルム表面における縮合反応の進行と架橋率を調べるために GPC 測定を行った。UV 照射 (0 min , 10 min , 60 min)したフィルムを THF に浸しポリマーを溶解させ、不要物がない事を確認し、GPC 測定のサンプルとする。UV 照射を行ったポリマーフィルムではフェノールユニットの縮合反応による分子量の増加が考えられるので、ピーク面積比から縮合反応の進行を追跡した。ここでは末端に導入したフェノールユニットの化学構造(アルキルスペーサー導入の有無)が縮合反応に与える影響について議論する。

次に、縮合反応によるポリマーフィルム表面の安定化について調べるため、接触角測定および XPS 測定を行った。接触角測定では水、dodecane を液滴に用いポリマーフィルム表面の撥水・撥油性を評価した。また、XPS 測定によりポリマーフィルム最表面の元素分析を行うことでフィルム表面への **Rf** 基の濃縮率を調べた。加えて、長時間安定的な撥油性表面の形成を調べるため、dodecane を用いた接触角の経時変化を 120 sec 間 1 sec 毎に測定した。

3-4-1 . UV 照射による末端フェノールユニットの縮合反応

所定時間の UV 照射(0 min , 10 min , 60 min)を行った。ポリマーフィルムを THF に浸し、反応後のポリマーを溶解させた。ポリマー溶液を減圧留去し、得られたポリマーの GPC 測定を行った。各サンプルの GPC カーブを **Figure 3-4-3** に示す。

フェノール水酸基をポリマー鎖近傍に有する **PSp(OH)₂Rf** の GPC カーブは UV 照射前後で変化せず、架橋反応は示さなかった。 **PSp(OTBS)₂Rf**、 **PSp(AniOTBS)₂Rf** においても同様の結果が得られ、架橋反応は示さなかった。

一方、 **PSp(AniOH)₂Rf** は高分子量体側に多数の縮合物に相当するピークが出現した。これらのピークは低分子量側にある原料ポリマーの 2 倍の分子量に相当するピークが最も多く、3 倍、4 倍の分子量に相当するピークも観察された。これらは、フェノールユニットの縮合反応によって生じた原料ポリマー同士の縮合物であると考えられる。GPC カーブの面積比から架橋率は、10 min の UV 照射で 8 %、60 min の UV 照射で 28 %でありフェノールユニットの架橋性が示された。また **PSp(OH)₂Rf**、 **PSp(AniOH)₂Rf** の違いは、鎖末端のフェノールユニットにアルキルスぺーサーの導入の有無でありこれが架橋性に影響を与えたと考えられる。

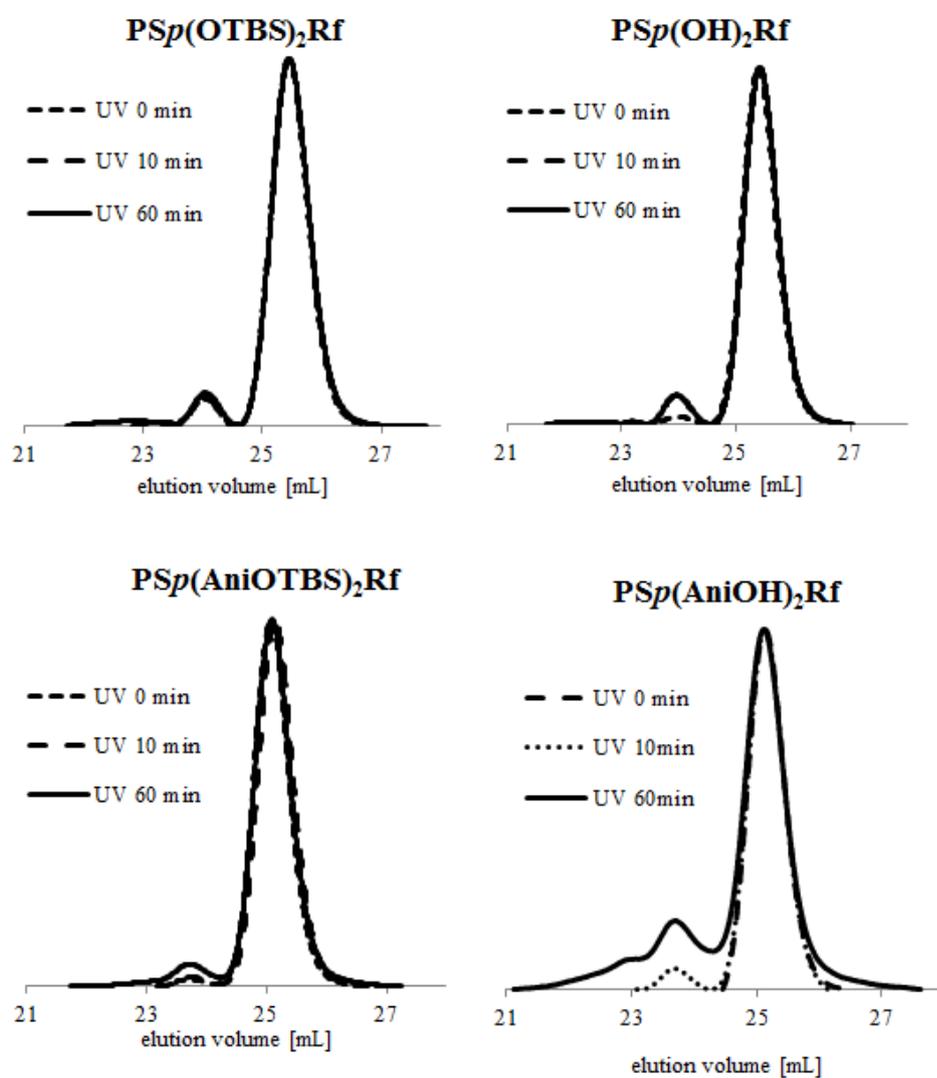


Figure 3-4-3 . GPC curve of end-functionalized polystyrenes under UV-irradiation

3-4-2. 撥水・撥油性評価

XPS 測定、水および dodecane を用いた接触角測定により、ポリマーフィルム表面の元素組成、撥水・撥油性評価を行った (Table 3-4-2)。なお XPS 測定は、架橋反応を示した **PSp(AniOH)₂Rf** のみ行っている。

接触角測定の結果、すべてのポリマーフィルムにおいて水の接触角の値が 100° 前後を示し、PS フィルムに比べ約 10° 増加した。同様に dodecane を用いた測定では、PS フィルムが完全に dodecane で覆われる状態であるのに対し、末端に **Rf** 基を導入した PS では接触角が 20° 前後まで増加した。UV 照射を行ったフィルムでは、フィルム表面の乱れや剥離等は起きておらず、平滑なフィルム表面を維持しており、接触角測定における液滴の形状も均一であった。しかし、60 min の UV 照射を行ったポリマーフィルムのみわずかに変色が見られた。過去の研究から、低波長 UV (280 nm) を照射したポリマーフィルムにおいて、水の接触角が著しく低下し、XPS 測定におけるフィルム最表面の酸素の割合が bulk (計算値) と比べ大きく増加したことが報告されている (Table 3-4-1)^{23, 24}。しかし、藩研究で合成したポリマー (**PSp(AniOH)₂Rf**) は水の接触角の値が大きく変化がなく、XPS 測定において酸素元素の割合が増加していないことから、酸化による影響が無いと考えている。

Table 3-4-1 . Contact angle and XPS composition of polystyrene with Cin groups after UV-irradiation of 280 nm.

Type	$M_n \times 10^{-3}$	contact angle [°]		XPS atmic composition (C / O / F) ^{a, b}	
		water	dodecane	15° TOA	90° TOA
PSCinRf	4.9	7.2	24.9	62.3 / 33.1 / 4.6	60.6 / 34.8 / 4.6

a : Take-off-angle = 15°, 90° (2.6, 10 nm depth)

b : Calculated atmic composition (C / F / O) was 94.2 / 1.1 / 4.7

XPS 測定の結果、bulk (1.7 %)に比べフィルム最表面でのフッ素元素の増加 (11.6 %)し、UV 照射前後で大きな変化 (8.5 % ~ 11.6 %)は見られなかった。しかし、dodecane を用いた接触角の値は UV を照射することで増加した (22.5° ~29.8°)。これはフェノールユニットの縮合反応がフィルム表面で起こり、安定的な表面構造が形成したためである。

Table 3-4-2 . Contact angle and XPS atmic composition of end-functionalized polystyrenes.

Type	$M_n \times 10^{-3}$	UV-irradiation [min]	cross-linked [%] ^b	contact angle [°]			XPS atmic composition (C / O / F) ^{c,d}		
				water	dodecane	10° TOA	80° TOA	TOA	
PS	-	-	-	91.3	-	-	-	-	-
PSp(O₂TBS)₂Rf	11.3 ^a	0	0	102.5	11.7	-	-	-	-
		10	0	101	12.7	-	-	-	-
		60	0	101.7	18.7	-	-	-	-
PSp(OH)₂Rf	11 ^a	0	0	100.3	13.8	-	-	-	-
		10	0	100.2	14.6	-	-	-	-
		60	0	104	17.9	-	-	-	-
PSp(AniOTBS)₂Rf	11.7 ^a	0	0	109.7	21.7	-	-	-	-
		10	0	100	23.9	-	-	-	-
		60	0	102.2	28.2	-	-	-	-
PSp(AniOH)₂Rf	11.5 ^a	0	0	101.9	22.5	70.6 / 17.7 / 11.6	88.1 / 7.2 / 4.7	-	-
		10	8	100.4	26.0	74.6 / 16.9 / 8.5	88.2 / 7.1 / 4.7	-	-
		60	28	101.0	29.8	78.6 / 12.2 / 9.2	87.8 / 9.4 / 2.8	-	-

a : Determined by ¹H-NMR. b : Determined by area ratio of GPC curves.

c : Take-off angle = 10° ,80° (1.7 , 9.8 nm depth) d : Calculated atmic composition (C / O / F) was 97.7 / 0.6 / 1.7

次に各ポリマーフィルムの撥油性の維持を確かめるため、dodecane を用いた接触角の経時変化を 120 sec 間、1 sec 毎に測定した(**Figure 3-4-4, 4-5**)。

PSp(OTBS)₂Rf、**PSp(OH)₂Rf** は dodecane 滴下後、接触角の減少が観察された。その値は 20° 前後から時間と共に低下し 120 sec には 10° を示した。UV を照射したフィルムでも同様の結果が得られた。これはポリマーのフッ素含有量が低くフィルム表面が **Rf** 基で完全には覆われていないため、表面近傍に存在する親油性 PS 主鎖の影響が表れたと考えられる。**PSp(AniOTBS)₂Rf** を用いた場合、UV の照射前後で大きな変化は見られず、接触角の値は 25° 前後から徐々に低下し 20° 前後まで低下した。

一方、架橋性を示した **PSp(AniOH)₂Rf** では UV 照射前後で大きな変化が見られた。UV 未照射のフィルムの接触角の値は時間と共に低下したのに対し、UV を照射することで接触角の値の低下は緩やかになり、60 min 照射のフィルムにおいては dodecane 滴下後から 120 sec 間一定値(25°)を示し、安定的な撥油性表面の形成が示された。これは、アルキルスペーサーを導入することでフェノールユニットの自由度が高められ、架橋性が向上したためであると考えられる。

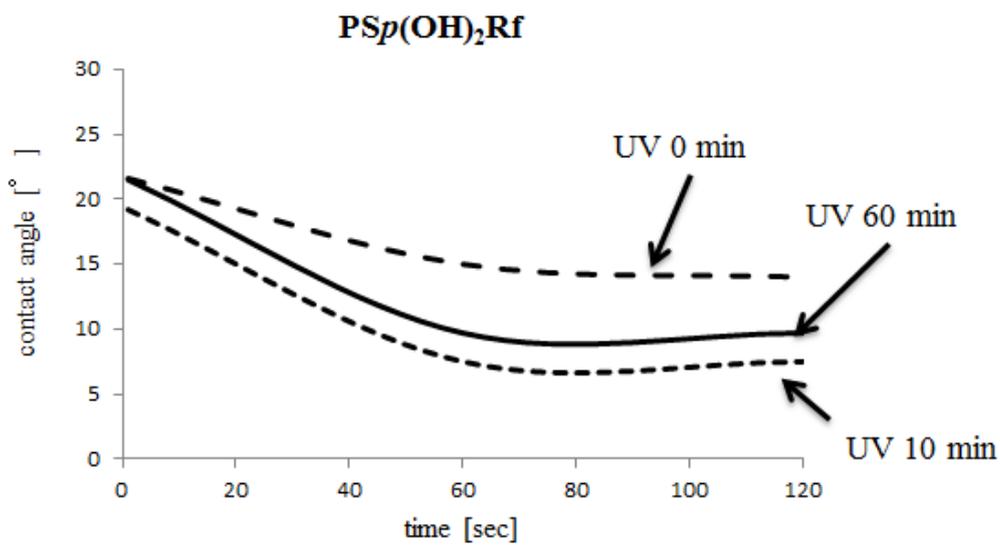
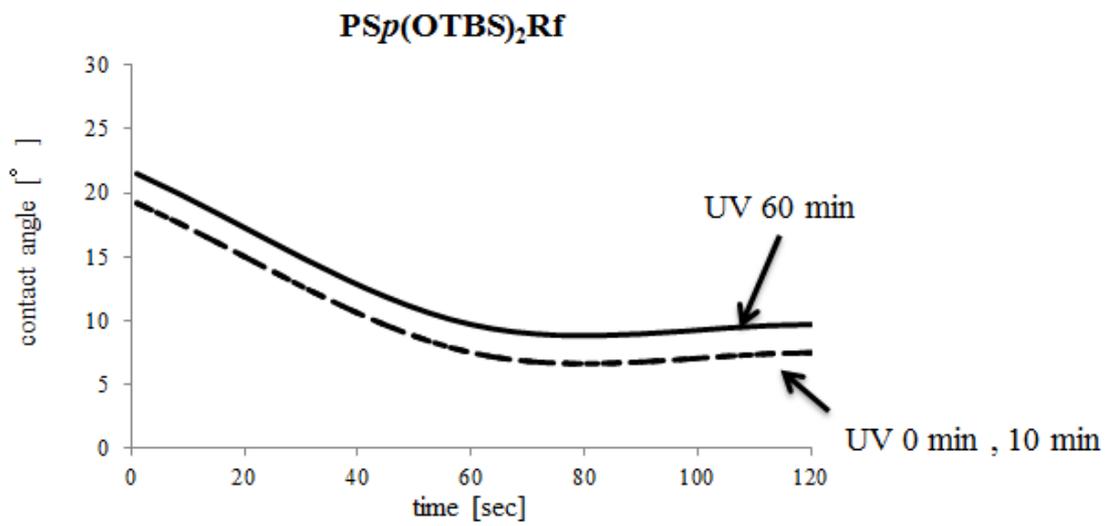


Figure 3-4-4. Time dependence of contact angle of dodecane droplets on $PSp(OTBS)_2Rf$ and $PSp(OH)_2Rf$.

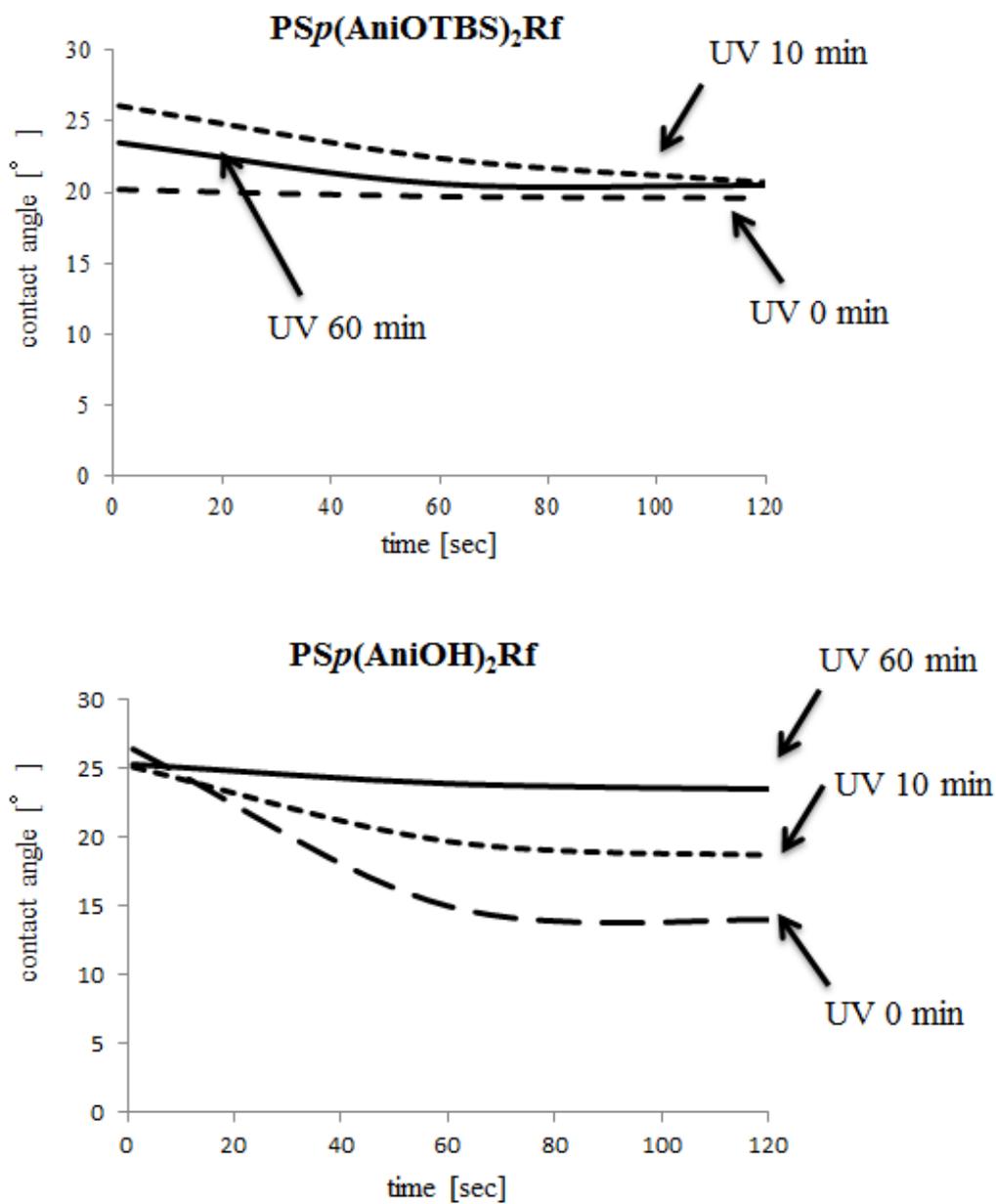


Figure 3-4-5. Time dependence of contact angle of dodecane droplets on **PSp(AniOTBS)₂Rf** and **PSp(AniOH)₂Rf**.

3-5. まとめ

本研究では、リビングアニオン重合法と定量的な末端変換反応を用い、鎖末端に **Rf** 基とフェノールユニットを同時に有する一次構造の明確な **PS** を合成した。

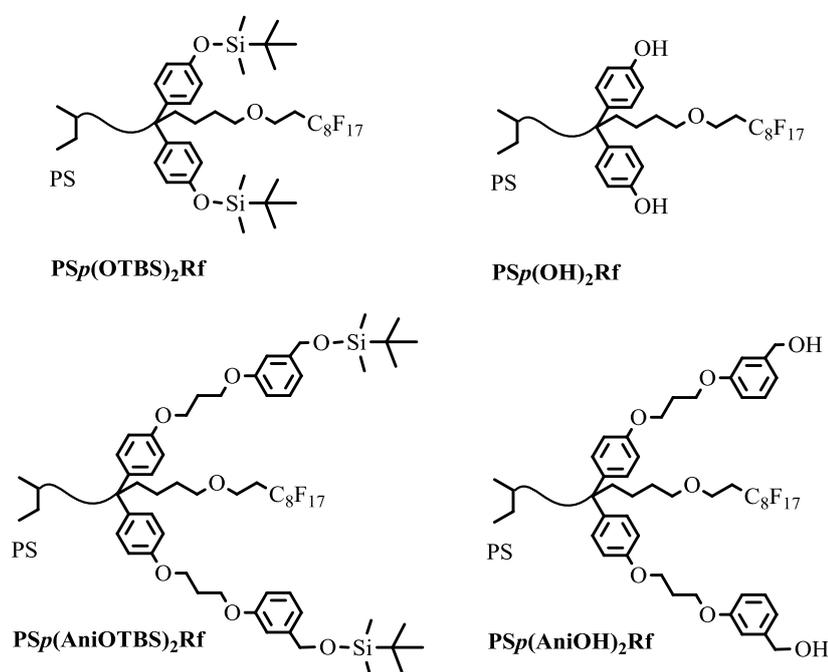


Figure 3-5. End-functionalized polystyrenes with both **Rf** group and phenol units.

合成したポリマーを製膜し、フェノールユニットの縮合反応を用いた撥水・撥油表面の安定化について検討を行った。

PSp(AniOH)₂Rf フィルムのみ、フィルム表面でのフェノールユニットの縮合反応の進行を確認した。この結果からフィルム表面での架橋性は、フェノールユニットの運動性 (自由度) が大きく寄与していることを見出した。

接触角測定を用いた撥水・撥油性評価において、架橋性を示した **PSp(AniOH)₂Rf** フィルムはフィルム表面のフッ素元素が bulk (計算値) に比べ高い値を示すとともに、**PS** フィルムと比較すると接触角の値が増加したことから **Rf** 基の表面濃縮と撥水・撥油性表面の形成を確認した。

dodecane を用いた接触角の経時変化を測定した結果、**PSp(OTBS)₂Rf**、**PSp(OH)₂Rf**、**PSp(OTBS)₂Rf** フィルムは UV 照射前後であっても接触角の値は時間とともに低下した。UV 照射による架橋性を示さなかったことからポリマーフィルム表面の分子鎖の運動性を抑制し、**Rf** 基をフィルム表面に固定できずフィルム最表面の構造変化を防ぐことができなかつたためと考えている。一方、**PSp(AniOH)₂Rf** フィルムは UV 照射により、撥油性の維持が見られたことから安定的な表面構造の形成が示された。

PSp(AniOH)₂Rf は **PSp(OH)₂Rf** にアルキルスパーサーを介してフェノールユニットの導入を行っている。このアルキルスパーサーが、フェノールユニットの自由度を高め、架橋性を向上させ安定的な撥水・撥油性表面を形成させたと考えている。

第4章 結言

リビングアニオン重合法と定量的な末端変換反応を用い、ポリマー鎖末端に異なる2種類に官能基、**Rf**基とフェノールユニットを同時に有する一次構造の制御させたPSの合成に成功した。

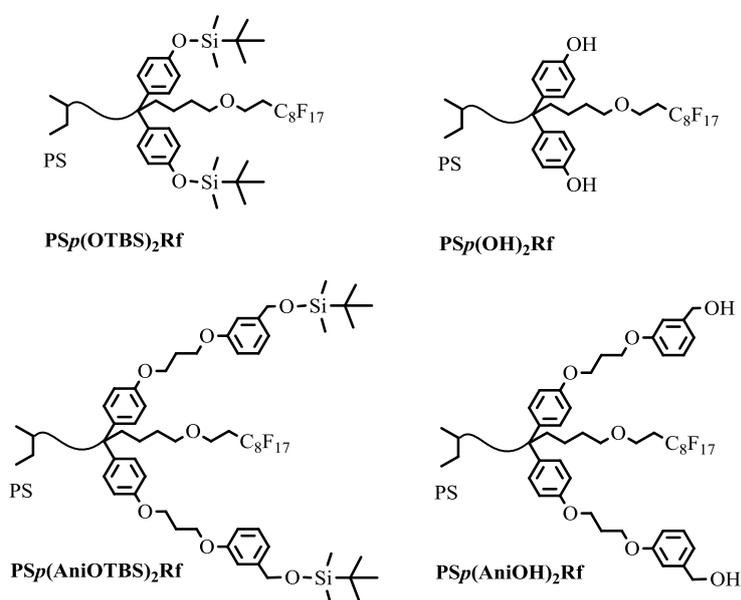


Figure 3-5. End-functionalized polystyrenes with both **Rf** group and phenol units.

さらにポリマーフィルムにおいて、UV照射を行うと、**PSp(AniOH)₂Rf**フィルムのみ架橋性を示した。このことから、末端に導入したフェノールユニットの化学構造の違いによってポリマーの光反応が異なり、フェノールユニットの運動性、架橋性に大きな影響を与えることがわかった。このポリマーフィルムを用いて表面架橋を行った場合、長時間撥油性を維持していた。以上のことから、**Rf**基とフェノールユニットを同時に有するポリスチレンを合成し、表面架橋を行うことで安定的な撥水・撥油性表面の構築に成功した。

Reference

- (1) Y. Katano, H. Tomono, and T. Nakajima, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 2342.
- (2) H. Yokoyama, K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, K. Sugiyama, and A. Hirao, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 939.
- (3) H. Yokoyama, and K. Sugiyama, *Langmuir*, **2004**, *20*, 10001.
- (4) A. Hirao, K. Sugiyama, and H. Yokoyama, *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, *37*, 939.
- (5) K. Sugiyama, A. Hirao, S. Nakayama, *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, *197*, 3149.
- (6) A. El-Shehawy, H. Yokoyama, K. Sugiyama, and A. Hirao, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 8285.
- (7) H. Sawada, Y. Minoshima, and H. Nakajima, *J. Fluorine. Chem.*, **1993**, *65*, 169.
- (8) 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.
- (9) M. (). Hunt, Jr., A. M. Belu, R. W. Linton, and J. M. DeSimone, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 4854.
- (10) Y. Ren, M. S. Schoichet, T. J. MaCarthy, H. D. Stidham, S. L. Hus, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 358.
- (11) A. Hirao, G. Koide, K. Sugiyama, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 7642.
- (12) A. Hirao, N. Haragichi., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 7224.
- (13) N. Satomi, K. Tanaka, and A. Takahara, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 8761.
- (14) M. Malikoch, R. J. Thibault, E. Drockenmuller, M. Messerschmidt, B. Voit, T. P. Russe, and C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 14942.
- (15) X. jiang, G. Zhang, R. Narain, and S. Liu, *Langmuir*, **2009**, *25*, 2046.
- (16) R. Toomey, D. Freidank, and J. Ruhe, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 882.

- (17) S. K. Christensen, M. C. Chiappelli, and R. C. Hayward, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 5237.
- (18) S. Park, H. Y. Cho, J. A. Yoon, Y. Kwak, A. Srinivasan, J. O. Hollinger, H. Paik and K. Matyjaszewski, *Biomacromolecules*, **2010**, *11*, 2647.
- (19) S. Murase, K. Kinoshita, K. Horie, and S. Morino, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 8088.
- (20) A. Hyder Ali and K. S. V. Srinivasan, *polym. Int.*, **1997**, *43*, 30.
- (21) G. Wiegand, T. Jaworek, Wagner and E. Sackmann, *Langmuir*, **1997**, *13*, 3564.
- (22) M. Rabnawaz and G. Liu, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 5586.
- (23) S. Yamada, K. Sugiyama, *Polym. Prepr., Jpn.* **2011**, *60*, 165.
- (24) S. Yamada, K. Sugiyama, *Polym. Prepr., Jpn.* **2012**, *61*, 175.
- (25) M. Ueda, D. Takahashi, T. Nakayama, and O. Haba, *Chemistry of Materials*, **2001**, *34*, 8761.
- (26) Christian Anger, Frank Deubel, Stephan Salzinger, Jürgen Stohrer, Tobias Halbach, Rainer Jordan, Jonathan G. C. Veinot, and Bernhard Rieger. *ACS Macro Lett.*, **2013**, *2*, 121.
- (27) A. Hirao, M. Hatashi, S. Loykulnant, K. Sugiyama, S. W. Ryu, N. Haraguchi, A. Matsuo, and T. Higashihara, *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, *30*, 111.
- (28) A. Hirao, M. Hatashi, *Acta Polym.* **1999**, *50*, 219.
- (29) N. Hadjichristidis, S. Pispas, M. Pitsikalis, *Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24*, 875.
- (30) R. P. Quirk, T. Yoo, Y. Lee, *Adv. Polym Sci.* **2000**, *153*, 68.
- (31) K. Sugiyama, T. Nemoto, G. Koide, A. Hirao, *Macromol Symp.* **2002**, *181*, 135.