

# 法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-12-22

## 光架橋基を含む末端イオン結合性パーフルオ ロアルキル化ポリマーの合成と表面構造解析

若林, 佑弥 / WAKABAYASHI, Yuuya

---

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

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

(巻 / Volume)

57

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2016-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00013670>

# 光架橋基を含む末端イオン結合性 パーフルオロアルキル化ポリマーの合成と表面構造解析

SYNTHESIS AND SURFACE CHARACTERIZATION OF END-IONIC BOND PERFLUOROALKYLATED  
POLYMER WITH PHOTO-CROSS-LINKABLE GROUPS

若林佑弥  
Yuuya WAKABAYASHI  
指導教員 杉山賢次

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Well-defined polystyrene end-functionalized with both photo-cross-linking group and amino moiety was prepared by a living anionic polymerization and quantitative end-functionalization. The resulting polymer was applied for the ionic bond formation of the amino-end-functional groups with  $C_8F_{17}COOH$ . The ionic bond formed amino groups were lead to top of the film surface by surface concentration behavior of  $C_8F_{17}$  groups. Then, UV-irradiation allowed to photodimerize the photo-cross-linking groups in order to fix these functional groups at top of the films, and then  $C_8F_{17}$  groups were removed by a treatment with methanol to obtain amino-concentrated film surface.

**Key Words:** Perfluoroalkyl groups, photo-cross-linkable groups, End-functionalized polymer, Ionic bond formation, Surface characterization

## 1. 緒言

ポリマー中に含まれるパーフルオロアルキル基 (Rf 基) は、低表面自由エネルギー成分としてフィルム表面に濃縮することが知られている。本研究室では、ポリマー鎖末端にイオン結合によって導入されたイオン結合性 Rf 基が、通常の Rf 基と同様に、フィルム表面に濃縮すること、さらに温和な条件でイオン結合を解離させ、Rf 基を表面から除去可能であることを見出した<sup>1)</sup>。また、一方、UV 照射により二量化反応を起こす官能基として知られるクマリン基やシンナモイル基を含むポリマーにおいて、鎖末端に導入された Rf 基をフィルム表面に固定化出来ることを示した<sup>2)3)</sup>。

本研究では、これら 2 つの手法を組み合わせることで、アミノ基が濃縮したフィルム表面の形成を目的とした。すなわち、末端にシンナモイル基と第三級アミノ基を同時に有するポリスチレンを合成し、 $C_8F_{17}COOH$  とのイオン結合により  $C_8F_{17}$  基を導入する。製膜するとフィルム表面には  $C_8F_{17}$  基とイオン結合している第三級アミノ基、そしてシンナモイル基が濃縮されている。ここで、UV 照射によるシンナモイル基の光二量化反応を行い、官能基を表面に固定化する。そして、メタノール処理によりイオン結合を解離させ、Rf 基を除去することで、第三級アミノ基が濃縮されたフィルム表面が形成されると考えた。



Fig.1. Preparation of film surface concentrated with *tert*-amino groups

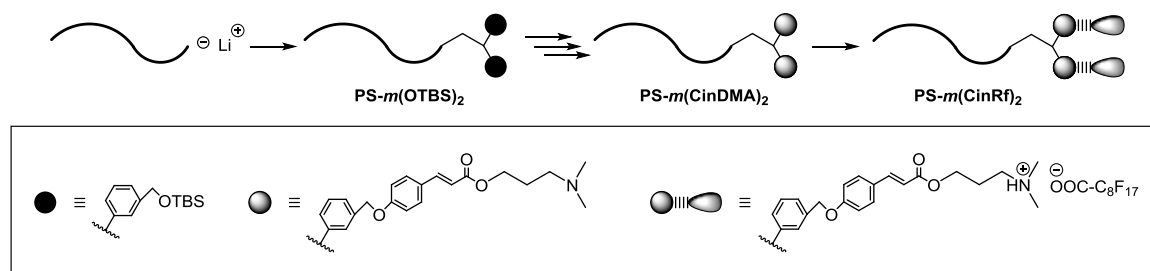
## 2. 実験

*sec*-BuLi を開始剤とし、*tert*-Butylbenzene 中、25 °C で調製したポリスチリリチウムを -40 °C で官能基化 1,1-ジフェニルエチレンでエンドキャップすることで鎖末端に 2 つの TBS 保護された水酸基を有するポリスチレン ( $PS-m(OTBS)_2$ ) を合成した。4 段階の官能基変換反応を経て、鎖末端にシンナモイル基とジメチルアミノ基を同時に有するポリスチレン ( $PS-m(CinDMA)_2$ ) を合成した。

次に  $PS-m(CinDMA)_2$  の末端ジメチルアミノ基に対し、1.2 当量の  $C_8F_{17}COOH$  を THF 中室温で 1 時間反応させた後、沈殿操作により過剰の  $C_8F_{17}COOH$  を除去することで、目的のポリマーである鎖末端に  $-N^+H(CH_3) \ ^-OCC_8F_{17}$  基とシンナモイル基を同時に有するポリスチレン ( $PS-m(CinRf)_2$ ) を合成した。

フィルムサンプルはポリマーの 6wt% THF 溶液をカバーガラス上にスピコート (2500 rpm, 20 sec) することで調製した。シンナモイル基の架橋反応は、UV 照射 (365 nm, 5 h) により行った。ポリマーフィル

## Scheme



ムの表面構造解析は、水、ドデカンを用いた接触角測定及び XPS 測定により行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1. イオン結合性末端 Rf ポリマーの合成

得られたポリマーの解析結果を Table 1 に示す。

Table 1. Synthesis of end-functionalized polystyrene

polymer	$M_n \times 10^{-3}$			$M_w/M_n$	Functionality [%]
	calc.	$^1\text{H-NMR}$	GPC		
<b>PS-<i>m</i>(OTBS)<sub>2</sub></b>	10.0	9.6	9.5	1.02	96
<b>PS-<i>m</i>(CinDMA)<sub>2</sub></b>	10.4	10.0	9.6	1.02	quant.
<b>PS-<i>m</i>(CinRf)<sub>2</sub></b>	11.4	10.9	9.7	1.03	quant.

**PS-*m*(OTBS)<sub>2</sub>** は定量的に得られた。 $^1\text{H NMR}$  より求めた絶対分子量と、設計分子量はよく一致し、分子量分布は非常に狭い ( $M_w/M_n=1.02$ )。さらに、 $^1\text{H NMR}$  から OTBS 基が定量的に導入されていることを確認した。次に、**PS-*m*(CinDMA)<sub>2</sub>** は 4 段階の反応後も狭い分子量分布を保っており、反応途中で主鎖の切断や架橋等の副反応は起きていない。そして、**PS-*m*(CinDMA)<sub>2</sub>** 鎖末端のジメチルアミノ基と  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$  とのイオン結合の形成を行った。得られたポリマー(**PS-*m*(CinRf)<sub>2</sub>**)の  $^1\text{H NMR}$  において、窒素原子に隣接するメチレン基に由来するシグナルのシフトが観察された(2.2 ppm→2.8 ppm)ことからイオン結合の形成を確認した。

### 3.2. 表面構造解析

Table 2 に **PS-*m*(CinRf)<sub>2</sub>** フィルムを用いた表面構造解析の結果を示す。

Table 2. Surface characterization of **PS-*m*(CinRf)<sub>2</sub>**

condition	contact angle, deg.		XPS atomic percent				
	water	dodecane	TOA	C	F	O	N
vacuum (r.t., 1 h)	94.2	29.9	15°	71.4	16.2	10.3	2.1
			90°	85.5	7.8	5.2	1.4
UV-irradiation (365 nm, 5 h)	93.9	30.5	15°	72.4	13.7	12.3	1.6
			90°	88.8	4.6	5.5	1.0
soaked in MeOH (r.t., 3 h)	83.8	N/D	15°	83.4	3.1	11.4	2.1
			90°	92.7	1.2	4.9	1.2
thermal annealing (80 °C, 1 h)	88.7	N/D	15°	87.2	1.3	9.6	1.8
			90°	93.3	0.6	5.1	1.1

Calculated atomic compositions (C/F/O/N) of **PS-*m*(CinRf)<sub>2</sub>** was 91.8/6.0/1.9/0.30.

製膜後、真空乾燥したフィルムの接触角は、水で 94.2°、ドデカンでは 29.9°と含フッ素ポリマー特有の撥水撥油性を示した。このフィルムに UV 照射したところ、撥水撥油性は維持された。

さらにこのフィルムに精製 MeOH で処理を行うとドデカンを用いた接触角測定において、フィルム表面は完全に覆われ撥油性が失われた。また XPS 測定の結果から、フッ素原子の組成比は 13.7% から 3.1% と大きく減少しており、イオン結合の解離によって  $\text{C}_8\text{F}_{17}$  基が除去されたことが示唆された。ここで、計算上 0.6 % 含まれている窒素原子が、フィルム表面では 2.1 % と大きく観測されていることがわかる。これは  $\text{C}_8\text{F}_{17}$  基の除去後も、フィルム最表面におけるシナモイル基の光二量化により、ジメチルアミノ基が固定化されたためであると考えられる。

以前の研究において、架橋基を持たないイオン結合性 Rf 化ポリマーを合成し、フィルムの MeOH 浸漬による Rf 基の除去の後、ガラス転移温度以上の温度で熱アニール処理を行うと、内部に残存していた Rf 基が再度表面濃縮することを見出している<sup>1)</sup>。しかしながら、今回作成したポリマーフィルムでは熱アニール処理後もこのような表面の再構築は起こらず、光架橋により表面が固定化されたことが示唆された。

## 4. 結言

リビングアニオン重合法を用いて、分子量、分子量分布が制御された末端イオン結合性パーフルオロアルキル化ポリマー **PS-*m*(CinRf)<sub>2</sub>** を得た。得られたポリマーフィルムは撥水撥油性を示し、UV 照射後もこれは維持された。MeOH での浸漬処理を行うと、表面の Rf 基は除かれ、アミノ基が濃縮された。熱アニール処理を行っても表面の再構築が起こらなかったことから、アミノ基が表面固定化されていることが示唆された。

## 5. 参考文献

- [1] 山田岳史 法政大学 平成 24 年度 修士論文
- [2] 山田真也 法政大学 平成 24 年度 修士論文
- [3] 大脇由子 法政大学 平成 24 年度 卒業論文