

### パーフルオロヘプチル基を有する環状PCLの 合成と表面特性評価

真鍋, 航太 / MANABE, Kota

---

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

64

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2023-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00026323>

# パーフルオロヘプチル基を有する環状 PCL の合成と表面特性評価

## SYNTHESIS AND SURFACE CHARACTERIZATION OF CYCLIC POLYCAPROLACTONE BEARING WITH PERFLUOROHEPTYL GROUP

真鍋航太

Kota MANABE

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

A series of cyclic polycaprolactones bearing with C<sub>7</sub>F<sub>15</sub> group (**Rf-cPCL**) was synthesized by photodimerization of anthryl groups introduced at both chain ends of the polycaprolactone bearing with C<sub>7</sub>F<sub>15</sub> group. Surface characterization of the resulting polymer films was performed by XPS and contact angle measurements. These results suggested that **Rf-cPCL** ( $M_n = 5.76 \times 10^{-3}$ ) shows characteristic surface concentration behavior of C<sub>7</sub>F<sub>15</sub> groups compared to those observed for other **Rf-cPCLs** with different molecular weights.

**Key Words** : Anthracene, Cyclic polymer, End-functionalized polymer, Perfluoroalkyl group, Polycaprolactone, Surface characterization

### 1. 緒言

環状ポリマーは末端を持たないことから同一分子量の直鎖状ポリマーと比べ、流体力学半径の減少、粘度の低下、ガラス転移温度の上昇など、ポリマーのトポロジーに起因する興味深い物理的性質を示す。一般に環状ポリマーの合成は困難であるが、両鎖末端にアントリル (Ant) 基が導入されたポリマーを用いた可逆的なトポロジー変換に関する一連の研究において定量的な合成が報告されている<sup>1)</sup>。

一方、本研究室では鎖末端にパーフルオロアルキル (Rf) 基を有するポリマーにおいて、Rf 基がフィルム表面に濃縮することを明らかとしてきた<sup>2)</sup>。これは、Rf 基の表面自由エネルギーが低いことに加え、ポリマー鎖末端の自由体積が大きいことが要因と考えられる。ここで、Rf 基を環状ポリマーに導入した場合の表面濃縮挙動に興味を持たれる。

本研究では、鎖中央に C<sub>7</sub>F<sub>15</sub> 基、両鎖末端に Ant 基を有するポリマーを用いた環化反応により、C<sub>7</sub>F<sub>15</sub> 基を有する環状ポリマーを合成し、ポリマーフィルムの表面特性から、トポロジー変換の効果について知見を得ることを目的とする。ポリマー主鎖にはポリカプロラクトン (PCL) およびポリ乳酸 (PLA) と PCL から構成されるトリブロック共重合体 (PLA-PCL-PLA) を用いた。

### 2. 実験

#### (1) 開始剤の合成と重合反応

4-Methoxybenzyl chloride を用い Trimethylolethane の水酸基を一つ保護した **PMBO-(OH)<sub>2</sub>** を合成した。これを開始

剤とし、 $\epsilon$ -Caprolactone の開環重合を行うことで **PMBO-(PCL-OH)<sub>2</sub>** を合成した。さらに、**PMBO-(PCL-OH)<sub>2</sub>** をマクロ開始剤とする DL-lactide の開環重合を行うことで **PMBO-(PCL-PLA-OH)<sub>2</sub>** を合成した (Scheme 1)。

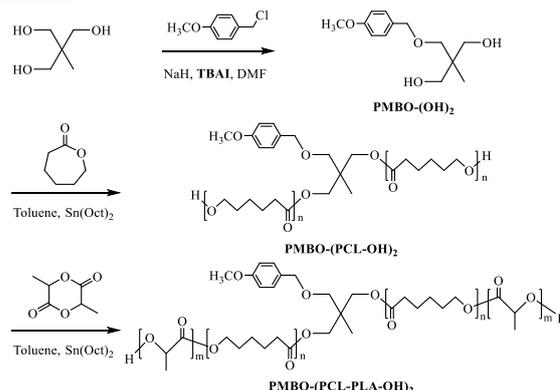
#### (2) 官能基変換反応

**PMBO-(PCL-OH)<sub>2</sub>** および **PMBO-(PCL-PLA-OH)<sub>2</sub>** の両鎖末端へ光延反応を用いて Ant 基を導入した。さらに、脱保護反応、Pentadecafluorooctanoyl chloride とのエステル化反応により、鎖中央に C<sub>7</sub>F<sub>15</sub> 基、両鎖末端に Ant 基を有する **Rf-(PCL-Ant)<sub>2</sub>** および **Rf-(PCL-PLA-Ant)<sub>2</sub>** を合成した (Scheme 2)。

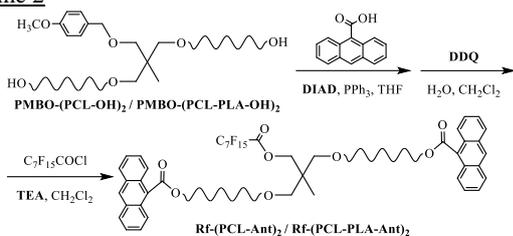
#### (3) 環化反応

環化反応は、ポリマーの 0.2 g/L THF 溶液に UV (365 nm) を 66 時間照射することで行った (Scheme 3)。

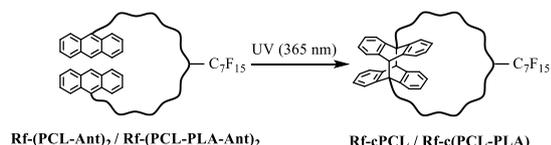
Scheme 1



### Scheme 2



### Scheme 3



## 3. 結果と考察

### (1) 鎖中央に C<sub>7</sub>F<sub>15</sub> 基、両鎖末端に Ant 基を有するポリマーの合成

<sup>1</sup>H NMR スペクトルより、PCL 鎖中央のメチル基のシグナルを基準とし、PCL 主鎖骨格 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CO (1.42–1.35 ppm) の積分強度から PCL 鎖の分子量を求めた。Rf-(PCL-PLA-Ant)<sub>2</sub> では、PLA 主鎖骨格 -O-CH(CH<sub>3</sub>)-CO (5.28–5.05 ppm) の積分強度から PLA 鎖の分子量を求めた。いずれのポリマーも、C<sub>7</sub>F<sub>15</sub> 基と Ant 基に隣接するメチレン基またはメチン基の積分強度から求めた導入率はほぼ定量的であった (Table 1)。

Table 1. Characterization of polymers

Code	M <sub>n</sub> × 10 <sup>-3</sup> a)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> b)	Functionality [%] a)		F wt%
			Ant	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub>	
Rf-(PCL-Ant) <sub>2</sub> _3k	3.65	1.08	100	82	6.5
Rf-(PCL-Ant) <sub>2</sub> _4k	4.35	1.13	99	100	6.6
Rf-(PCL-Ant) <sub>2</sub> _5k	5.76	1.12	100	99	4.9
Rf-(PCL-Ant) <sub>2</sub> _12k	12.6	1.16	100	99	2.2
Rf-(PCL-PLA-Ant) <sub>2</sub> c)	5.52	1.15	80	72	5.0

a) Determined by <sup>1</sup>H NMR. b) Determined by SEC. c) Segment ratio : PCL / PLA = 3 / 2.

### (2) 環化反応

UV 照射後に得られた環状ポリマーはいずれも、<sup>1</sup>H NMR スペクトルにおいて、Ant 基由来の芳香環のシグナルが二量体形成を示すシグナルにシフトした。また、SEC カーブのピークトップは UV 照射前と比較して低分子量体側へシフトした。これは、同一分子量の直鎖状ポリマーと比べて環状ポリマーの流体学半径が減少しているためである。以上の結果から、定量的な光二量化反応の進行と一分子環化による環状ポリマーの生成を確認した。

### (3) ポリマーフィルム表面の評価

まず、C<sub>7</sub>F<sub>15</sub> 基含有直鎖状ポリマーである Rf-(PCL-Ant)<sub>2</sub> の接触角はポリマーの分子量によらず、前駆体ポリマーである HO-(PCL-Ant)<sub>2</sub> と比較して水、*n*-dodecane いずれも大きな値を示した。XPS より求めたこれらのポリマーフィルム最表面 (TOA = 10°) における F Atomic% は、いずれの場合も組成式から計算される値 (Bulk) より大きく上昇していたことから、C<sub>7</sub>F<sub>15</sub> 基がフィルム最表面に濃縮し、撥水・

撥油性表面が形成されていることがわかる。

次に、環状ポリマー Rf-cPCL について、*n*-dodecane の接触角 (20 s) は 5k において異なる挙動が観察され、他の分子量の 3 つのポリマーと比べて 5.8–7.7° 大きな値を示した。このポリマーフィルム最表面における F Atomic% は 3k と等しく、4k や 12k より高い値を示している。これは、5k においてフィルム表面における C<sub>7</sub>F<sub>15</sub> 基の配向が変化したことを示唆している。ここで、直鎖状 PCL の臨界絡み合い分子量 (M<sub>c</sub>) が 2.3 kg/mol 程度であることが関与していると推察した<sup>3)</sup>。Rf-(PCL-Ant)<sub>2</sub> はいずれも M<sub>c</sub> を超えているが、Rf-cPCL はその環状構造に起因する絡み合いの減少により、M<sub>c</sub> が直鎖状のときよりも高くなることが予想される。おそらく、5k は M<sub>c</sub> を上回っており、C<sub>7</sub>F<sub>15</sub> 基がフィルム表面に対して垂直に配向した状態が絡み合いによって保持された。そして、より低い表面自由エネルギーである末端 CF<sub>3</sub> 基が露出し、大きな接触角を示したと推定される。

最後に、接触角の経時変化について、PCL では直鎖状より環状で接触角の減少幅が大きな傾向が見られたが、PLA-PCL-PLA では、環状の方が接触角の減少幅は小さくなった。取りうるコンフォメーションが制限される環状ポリマーでは、PCL と比べ剛直な PLA の影響を強く受け、ポリマー鎖の運動性が抑制されたことが考えられる。

Table 2. Surface characterization of polymer films

Code	M <sub>n</sub> × 10 <sup>-3</sup> a)	F wt%	Contact angle [°] b)			XPS Atomic%	
			1 s	20 s	120 s	TOA c)	F
Rf-(PCL-Ant) <sub>2</sub> _3k	3.65	6.5	43.1	42.1	39.0	10°	31.0
Bulk			4.9				
Rf-cPCL_3k			39.7	37.0	33.3	10°	26.8
Bulk			4.9				
Rf-(PCL-Ant) <sub>2</sub> _4k	4.35	6.6	47.6	45.9	43.6	10°	31.7
Bulk			4.9				
Rf-cPCL_4k			40.9	37.4	35.9	10°	21.7
Bulk			4.9				
Rf-(PCL-Ant) <sub>2</sub> _5k	5.76	4.9	44.1	42.5	40.5	10°	28.6
Bulk			3.7				
Rf-cPCL_5k			49.7	44.7	40.9	10°	26.7
Bulk			3.7				
Rf-(PCL-Ant) <sub>2</sub> _12k	12.6	2.2	45.3	42.4	36.5	10°	26.7
Bulk			1.6				
Rf-cPCL_12k			42.1	38.9	35.7	10°	18.7
Bulk			1.6				
Rf-(PCL-PLA-Ant) <sub>2</sub>	5.52	5.0	50.5	48.4	45.2	10°	29.9
Bulk			2.7				
Rf-c(PCL-PLA)			45.6	45.1	43.3	10°	23.2
Bulk			2.7				
HO-(PCL-Ant) <sub>2</sub> _5k	5.34	0	N/D d)			Bulk	0.0

a) Determined by <sup>1</sup>H NMR. b) Contact angle of *n*-dodecane droplet. c) TOA (take-off angle) = 10° (1.7 nm depth). d) Not detected.

## 4. 結言

鎖中央に C<sub>7</sub>F<sub>15</sub> 基、両鎖末端に Ant 基を有する PCL および PLA-PCL-PLA の合成、さらに Ant 基の光二量化反応により、これらポリマーの環化反応に成功した。また、表面特性の評価から、環状ポリマーの分子量がフィルムの撥油性へ与える影響について知見を得た。

### 参考文献

- 1) T. Yamamoto, S. Yagyu, Y. Tezuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 3904-3911.
- 2) 杉山賢次, 横山英明, 平尾明, 高分子論文集 **2007**, 64, 665-675.
- 3) W. Li, R. E. Prud'homme, *Polymer* **1994**, 35, 3260-3267.