

イオン結合性パーフルオロアルキル基を用いたポリマーフィルム表面の可逆的撥液性制御

椿, 駿平 / TSUBAKI, Shumpei

(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)

65

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2024-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00030663>

イオン結合性パーフルオロアルキル基を用いた ポリマーフィルム表面の可逆的撥液性制御

REVERSIBLE LIQUID REPELLENCY CONTROL OF POLYMER FILM SURFACE USING IONIC-BONDING PERFLUOROALKYL GROUPS

椿駿平

Shumpei TSUBAKI

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

Star-shaped polycaprolactone end-functionalized with both *N,N*-dimethylamino and cinnamoyl groups was synthesized by means of ring-opening polymerization of caprolactone followed by the quantitative end-functionalization and allowed to react with perfluoroalkanoic acid to introduce the perfluoroalkyl groups via ionic-bond formation with the chain-end amino groups. The resulting polymer film was applied for the UV-irradiation to produce the amino-enriched film surface by an immobilization of the chain-end groups, via surface concentration behavior of ionic-bonded perfluoroalkyl groups followed by the photoreaction of the cinnamoyl groups. Furthermore, liquid repellency of the polymer film was controlled by reversible ionic-bond formation/dissociation of perfluoroalkyl groups at the polymer film surface.

Key Words : End-functionalized polymer, Perfluoroalkyl groups, Surface characterization

1. 緒言

ポリマー鎖末端に導入されたパーフルオロアルキル (Rf) 基はフィルム表面に濃縮しやすい性質をもち、ポリマー主鎖本来の性質を損なわずに撥水・撥油性の付与が可能であることが知られている¹⁾。本研究では、ポリマー鎖末端のジメチルアミノ基にパーフルオロアルキルカルボン酸を作用させることでイオン結合性 Rf 基の定量的な導入が可能であること、得られたポリマーフィルム表面は共有結合で Rf 基を導入したポリマーと同等の性質を示すこと、さらにイオン結合を解離し、フィルム表面から Rf 基を定量的に除去できることを明らかにしてきた。また、光二量化基を用いることで、Rf 基の除去を通じ、通常は困難なアミノ基が表面に濃縮、固定化されたポリマーフィルムの構築に成功している²⁾。

本研究では光二量化基であるシンナモイル基を用いてポリマー鎖末端のジメチルアミノ基をフィルム表面に固定化し、イオン結合性 C₇F₁₅ 基の除去、再導入を通じて撥液性を制御することを目的とする。なお、ポリマー主鎖には生分解性高分子である Polycaprolactone (PCL) を用い、より多くの官能基を導入可能な星型分子を設計した。

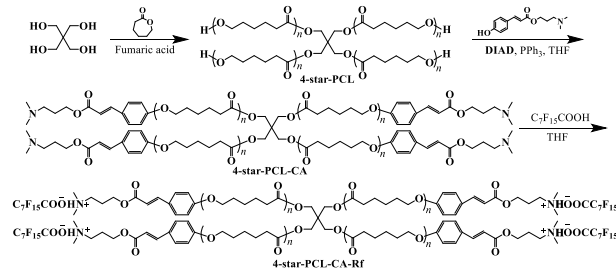
2. 実験

(1) 鎖末端にイオン結合性 Rf 基とシンナモイル基を有

する 4 本鎖星型 PCL の合成

Pentaerythritol を開始剤とする ϵ -Caprolactone の開環重合を行い、4 本鎖星型 PCL (4-star-PCL) を合成した。次に、4-star-PCL の末端水酸基と Ami-Cin-OH の光延反応により、鎖末端にアミノ基とシンナモイル基を有する 4 本鎖星型 PCL (4-star-PCL-CA) を合成した。さらに、THF 中でポリマー鎖末端のジメチルアミノ基に C₇F₁₅COOH を作用させ、鎖末端にイオン結合性 Rf 基を有する 4 本鎖星型 PCL (4-star-PCL-CA-Rf) を合成した。

Scheme 1



(2) 製膜およびポリマーフィルムの表面処理

ポリマーの 3 wt% THF 溶液を調製し、回転数 2500 rpm、持続時間 20 s、減速時間 5 s の条件で製膜し、室温で 1 h 真空乾燥した。次に、ポリマーフィルムと光源の距離を 2 cm とし、365 nm、70 W の UV を 5 h 照射した。その後、MeOH への浸漬処理を 3 h 行い、室温で 1 h 真空乾燥し

た。続いて、乾燥後のポリマーフィルムを $C_7F_{15}COOH$ / THF 溶液に 3 h 浸漬し、フィルム表面へのイオン結合性 Rf 基の再導入を行った。室温で 1 h 真空乾燥した後、MeOH への浸漬処理を 3 h 行い、室温で 1 h 真空乾燥した。

3. 結果と考察

(1) 4-star-PCL-CA-Rf の合成

1H NMR スペクトルにおいて、PCL 鎖末端の水酸基に隣接するメチレン基由来のシグナル ($-CH_2OH$, 3.63 – 3.66 ppm) を基準 (8H) とし、PCL 主鎖に起因するシグナル ($-COCH_2$, 2.29 – 2.33 ppm) の強度比 (230H) から求めたポリマー鎖 1 本あたりの重合度は $DP = 29$ 、分子量は $M_n = 3300$ 、全体の重合度は $DP = 115$ 、分子量は $M_n = 13300$ であった。また、SEC より求めた分子量は $M_n = 16700$ 、分子量分布は $M_w/M_n = 1.10$ であった。次に、光延反応後の 1H NMR スペクトルにおいて PCL 主鎖に起因するシグナル ($-COCH_2$, 2.29 – 2.33 ppm) を基準 (230H) とし、シンナモイル基由来のシグナル ($-CH=COO$, 6.26 – 6.32 ppm) の強度比からシンナモイル基の導入率は 99 % と求められた。最後にカルボン酸との反応後の 1H NMR スペクトルにおいて、ジメチルアミノ基由来のシグナル ($-N(CH_3)_2$) が 2.25 ppm から 2.84 ppm へ完全にシフトしたことからイオン結合性 Rf 基の定量的な導入を確認した。

(2) ポリマーフィルムの表面構造解析

Rf 基導入後のポリマーフィルムは、前駆体ポリマーと比較して水の接触角が 10° 以上上昇した。さらに、*n*-Dodecane の接触角が 50° 以上の値を示した。XPS よりフィルム表面のフッ素原子の組成が高いことを合わせ、イオン結合性 Rf 基の表面濃縮による撥水・撥油性表面の形成が示された。一方、MeOH への浸漬処理後のポリマーフィルムでは、撥油性が完全に失われ、水の接触角は前駆体ポリマーと同程度の値を示した。特に、XPS より求めた F Atomic% の値は浸漬処理前と比較して大きく減少していた。ただし、N Atomic% の値は Bulk 値よりも大きな値を保っていた。以上より、イオン結合の解離に伴い、Rf 基が定量的に除去され、アミノ化表面が形成されていることが示された。

Table 1. Surface characterization of polymer films

Code	F wt%	Condition	Static contact angle[°]						XPS Atomic%				
			Water			<i>n</i> -Dodecane			TOA ^{a)}	C	N	O	F
			1 s	20 s	120 s	1 s	20 s	120 s					
4-star-PCL	0	as-cast	75.5	72.6	68.9	N/D ^{b)}							
4-star-PCL-CA	0	as-cast	77.8	75.7	70.8	N/D			10°	87.2	0	12.9	-
									90°	77.2	0	22.8	-
									Bulk	75.3	0.4	24.3	0
4-star-PCL-CA-Rf	7.2	as-cast	94.2	91.0	87.4	54.7	54.5	53.6	10°	62.1	1.4	11.6	25.0
									90°	62.0	1.1	17.9	19.0
		UV 5 h	98.8	93.9	89.2	60.4	60.4	60.2	10°	55.9	1.8	17.9	24.4
									90°	63.6	0.9	20.3	15.3
		UV 5 h, Soaked in MeOH 3 h	72.3	71.3	67.9	N/D			10°	76.1	0.5	22.9	0.5
									90°	73.6	1.2	25.3	0.0
		UV 5 h, Soaked in MeOH 3 h, Rf-functionalized 3h	92.1	86.5	79.0	58.7	58.3	57.8	10°	68.8	2.8	15.5	12.9
									90°	59.9	0.9	19.1	20.1
		UV 5 h, Soaked in MeOH 3 h, Rf-functionalized 3h, Soaked in MeOH 3h	75.4	72.4	68.4	N/D			10°	76.6	1.7	20.2	1.6
									90°	72.6	2.7	24.6	0.0
									Bulk	71.4	0.4	22.8	5.4

a) TOA (take-off angle) = 10° (1.7 nm depth), 90° (10 nm depth). b) Not detected.

続いて、Rf 基の再導入後のポリマーフィルムでは、撥水・撥油性が共に向上し、XPS より求めた F Atomic% の値も前駆体ポリマーと比較して大きく上昇した。さらに、MeOH への浸漬処理を行ったポリマーフィルムでは、撥油性が完全に失われ、水に対する接触角の値も Rf 基導入前と同程度の値を示した。また、F Atomic% の値は浸漬処理前と比較して大きく減少したが、一連の処理を通じて N Atomic% の値は Bulk 値よりも大きな値が保たれた。これらの結果から、ポリマー鎖末端のジメチルアミノ基がフィルム表面に固定化されており、Rf 基の除去・再導入を用いた表面改質が可逆的に起こることが示された。

(3) 酵素分解試験

1H NMR スペクトルより、ポリマー鎖末端の水酸基に隣接するメチレン基のシグナル (CH_2OH , 3.66 ppm)、メチレン基のシグナル (CH_2OCO , 4.10 ppm) の強度比から求めた重合度の減少率を分解率とした。いずれのポリマーについても高い分解率を示し、官能基の導入後でも生分解性の維持が示された。

Table 2. Enzymatic degradation of polymers

Code	F wt%	DP of PCL unit ^{a)}		Degradation of PCL unit [%]
		Before	After	
4-star-PCL	0	115	1.2	99
4-star-PCL-CA	0	115	1.3	99
4-star-PCL-CA-Rf	7.2	115	1.6	99

a) Determined by 1H NMR.

4. 結言

鎖末端にイオン結合性 Rf 基とシンナモイル基を有する 4 本鎖星型 PCL を合成し、シンナモイル基の二量化を用いたアミノ基の表面固定化に成功した。また、イオン結合の解離、形成を利用した、ポリマーフィルム表面の撥液性の可逆的な制御に成功した。

参考文献

- 1) 杉山賢次, 横山英明, 平尾明, 高分子論文集 **2007**, 64, 665-675.
- 2) Y. Wakabayashi, K. Sugiyama, *Polym, Prepr., Jpn.* **2014**, 63, 2Pa027.