

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：32675

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550140

研究課題名(和文)パーフルオロアルキル基の自己組織化による環境応答性ポリマーフィルムの創製

研究課題名(英文)Preparation of environment-responsible polymer film by means of self-organization of perfluoroalkyl groups

研究代表者

杉山 賢次 (SUGIYAMA, Kenji)

法政大学・生命科学部・教授

研究者番号：20282840

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：光反応性基とアミノ基を同時に有する種々の末端官能基化ポリマーを合成し、その鎖末端アミノ基とC8F17COOHとのイオン結合を形成した。C8F17基の表面濃度挙動によって、ポリマーフィルム最表面にはイオン結合性アミノ基が濃縮した。その後、UV照射による光反応性基の光二量化反応を引き起こすことで、フィルム表面にこれらの官能基を固定した。最後に、メタノール処理によりC8F17基を定量的に除去することで、アミノ基が濃縮したフィルム表面を形成した。光反応性基としてクマリン基を用いた場合、その可逆的な光二量化と開裂反応を利用することで、表面における分子運動性制御の可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：A variety of end-functionalized polymer with both photo-reactive groups and amino groups was prepared. The resulting polymers were applied for an ionic bond formation of the amino-end-functional group with C8F17COOH in order to lead such amino groups to the top of polymer film surface by the surface concentration behavior of C8F17 group. Then, UV-irradiation allowed to photodimerize the photo-reactive group and to fix these functional groups at the film surface. Finally, C8F17 groups were quantitatively removed by a treatment with methanol, resulting in the amino-concentrated film surface formation. In the case that cinnamoyl group was used as a photo-reactive group, the surface enriched components were immobilized by photodimerization of cinnamoyl groups. Moreover, when coumarin group was used as a photo-reactive group, control of the mobility of film surface was achieved by reversible photodimerization of coumarin group at a different UV wavelength.

研究分野：高分子合成化学

キーワード：精密重合 末端官能基化ポリマー 表面修飾 イオン結合 光応答性 含フッ素ポリマー

## 1. 研究開始当初の背景

一般に、多相系高分子表面には低表面自由エネルギー成分が優先的に濃縮することが知られている。一方、高反応性の極性基をはじめとする大部分の官能基は表面自由エネルギーが高いため、高分子固体表面への濃縮は極めて困難である。この事実は、通常の官能基化固体表面における反応活性が低いことから容易に推定される。申請者は、これまでにパーフルオロアルキル基 (Rf) の優れた表面濃縮挙動について、特にポリマーの一次構造を制御することによって詳細な検討を行ってきた。その結果、わずか 5% のフッ素含有量であってもポリマーフィルム表面は Rf 基で覆われ、高い撥水・撥油性を示すことを初めて定量的に明らかとした。一連の研究を通じて、Rf 基の特性を活かした機能性ポリマーフィルム創製へ向け、以下の 3 点が新たな展開として浮かび上がってきた。

(1) Rf 基の非常に優れた表面濃縮特性を利用することで、通常では表面に濃縮することのできない官能基を Rf 基と共にフィルム表面に濃縮させること。

(2) Rf 基の強い自己組織化によって表面濃縮した官能基を配向させること。例えば、長い共役化合物のスタッキング間隔を制御し望みの特性を発揮させること。

(3) Rf 基と官能基の間をイオン結合でリンクし、表面濃縮後に Rf 基を定量的に取り除くことで、官能基のみをフィルム最表面に留め高濃度に濃縮すること。

従来、Rf 基を有するポリマーの合成法、フィルム表面の構造解析に関する報告は多いが、いずれも Rf 基を表面改質剤としてとらえ、撥水・撥油的表面の構築が試みられているのみである。本研究では、光応答性を示す官能基の導入による Rf 基の配向性制御と、Rf 基を他の官能基を表面に濃縮させるためのリーダーとして見なすことで、表面への濃縮が困難な官能基が高濃度に濃縮された動的再構築可能な外部環境応答性固体表面の構築を志向した。

## 2. 研究の目的

本研究では、UV/VIS 光による cis-trans 異性化がよく知られているアゾベンゼン、および UV 照射や電圧による青色発光素子として期待されているフルオレン、高反応性の官能基であるアミノ基に着目し、これらの官能基をナノメートルの厚さで高分子固体表面に濃縮し固定化することで、従来成し得なかった外部環境変化に対する応答性を示す機能性固体表面の創製を試みる。具体的には以下に示す 4 点を本研究の目的とする。

(1) 種々の官能基と Rf 基を同時に有する末端官能基化ポリマーの合成

(2) Rf 基の表面濃縮と自己組織化による官能基の配向制御

(3) Rf 基の撥水・撥油性を活かした光機能性固体表面の構築 (アゾベンゼン、フルオレン)

(4) 官能基を表面固定化した後に、Rf 基の選択的な除去による官能基の濃縮

## 3. 研究の方法

申請者のグループは、リビングアニオン重合法を用いることで、カルボキシル基、アミノ基、水酸基、メルカプト基等の定量的なポリマー鎖末端への導入に成功している。同一鎖末端に複数の異なる官能基が導入された官能基化ポリマーの合成例は極めて少ないが、官能基の保護、脱保護を利用した新規の末端官能基化試薬を開発することで、目的のポリマー合成を行う。Rf 基の表面特性を考えると、官能基が存在しても複数の Rf 基を導入することで表面濃縮は可能であると推定される。従来、このようなポリマーの合成例がないため、本研究で新たな表面構造構築に関する知見が得られる。

期待通り Rf 基と官能基が固体表面に濃縮した場合、Rf 基の撥水・撥油性がフィルムの表面特性を支配することとなる。ここで、アゾベンゼンを導入しておくことで、UV/VIS 光照射による cis-trans 異性化によって、最表面の Rf 基の配向状態が変わる。これによって、固体表面の性質を変化させることが可能となる。すなわち、光照射による固体表面のぬれ性をコントロールできる機能性固体表面の構築が期待される。一方、フルオレンを導入した場合、Rf 基の鎖長や分岐構造を変えることでフルオレンのスタッキング間隔がコントロールされ、青色発光特性を制御することが期待される。

さらに本研究では、イオン結合を利用することで、Rf 基の導入と定量的かつ簡便な除去が可能であると考えた。ただし、Rf 基を取り除いた後も官能基を固体表面に高濃度で留めるためには、あらかじめ官能基を固体表面に固定化しなければならない。ここで表面固定化基としてシンナモイル基の導入を行うことで安定な表面の構築を行う。一方、イオン結合性 Rf 基の除去は、pH や極性溶媒との接触、すなわち外部環境変化に伴う動的表面構造の構築を意味する。これによって、固体表面の反応性、安定性、製膜性、動的性質を考慮した上で、表面濃縮させるアミノ基とのイオン結合による Rf 基の導入と表面濃縮、極性基の表面固定化、Rf 基の定量的な除去、さらには表面の動的再構築を視野に入れた新規高反応性固体表面の創製を行う。

## 4. 研究成果

種々の末端官能基化ポリマーの精密合成の第一段階として、光架橋性を示すシンナモイル基と表面自己組織化のトリガーとなるパーフルオロアルキル (Rf) 基を同時に鎖末端に有するポリスチレンの合成を試みた。合成したポリマーはすべて新規化合物であり、高分子合成の面で新しい。本研究の最大の特徴は、1,1-ジフェニルエチエレン (DPE) 誘導体の分子設計を工夫することで望みの官

能基を任意の数，ポリマー鎖末端へ導入できることである．ここで種類の相異なる官能基，すなわちシナモイル基と Rf 基を同時に有する DPE 誘導体を新たに分子設計することで，目的の官能基化ポリマーを得ることを考えた．異種の官能基が同時に導入された DPE 誘導体の合成例は極めて少ないが，新規 DPE 化合物合成の面から，その合成に成功したことは意義がある．続いて，得られたポリマーを用いた外部環境応答性フィルム構築を試みた．Rf 基の表面濃縮と自己組織化を確認した後，UV 照射による表面構造の変化を定量的に議論した．上記で得られたシナモイル基と Rf 基を同時に含むポリスチレンを製膜し，シナモイル基の光架橋性を利用したフィルム表面の固定化を行った．固定化反応後のポリマーをサイズ排除クロマトグラフ (SEC) を用いて分析することで，UV 光 (360nm) の照射時間に対するシナモイル基の光二量化反応が数時間かけて進行することを明らかとした．また，反応によって Rf 基が表面に固定され，撥水撥油性が向上することを X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) と接触角計から確かめた．以上の結果より，官能基化ポリマーの新規合成を行うとともに，外部環境変化 (UV 照射) に応答し表面特性を向上させる高機能性フィルムの創製に成功した．

第二段階として，上述のシナモイル基に加え，同じく光応答性を示す官能基であるクマリン基を含む新規末端官能基化ポリマーを合成した．シナモイル基の光二量化反応を利用することで，フィルム表面の固定化反応が進行し，撥水・撥油性が向上することが明らかとなっている．しかし，このシナモイル基の反応は非可逆的であるため，フィルムを固定化する場合においてのみ効果的である．一方，クマリン基は，波長の異なる UV 光を照射することで，二量化反応 (365 nm) と開裂反応 (254 nm) を可逆的に起こすことが知られている．そこで，クマリン基の特性を活かして，フィルム表面の分子運動性を制御することが出来れば，照射 UV 光の波長変化 (外部環境変化) に応答した機能性表面が構築できると考えた．鎖末端にクマリン基を有する官能基化ポリマーは，DPE 誘導体を用いた精密合成法により合成した．DPE 誘導体の特異な反応性により，クマリン基の導入数 (今回は両末端に 2 個ずつ計 4 個) は厳密に規制された．得られた末端官能基化ポリマーを製膜し，撥水・撥油性を指標に，クマリン基の可逆的な光二量化反応に伴うフィルム表面の外部環境変化応答性 (光応答性) について検討した．まず，SEC カーブの形状変化より，UV (365 nm) 照射による二量化反応は 20 分間で約 30%まで進行し，60 分間でほぼ飽和することが示された．つぎにフィルム表面の接触角測定より，照射する UV 光の波長を 365 nm, 254 nm, 再び 365 nm へと順次変化させると，撥水・撥油性が追従し，動的に変

化することが観察された．したがって，クマリン基の可逆的な光反応性を利用した，外部環境変化に応答する機能性フィルムの構築に成功した．

本研究に先立ち，申請者ら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パーフルオロアルキル (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てきた．また，本研究では，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ナモイル基を含むポリマーを用いることで，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．そこで，第三段階として，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，鎖末端にシ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-cin-NR2) を合成した．さらに，Rf-COOH との反応によりイオン結合性 Rf 基が導入されたポリマー (PS-cin-NR2Rf) を調製した．PS-cin-NR2 は，スチレンのリビングアニオン重合とエンドキャッピング反応，そして 4 段階の官能基変換反応を経ることで精密合成に成功した．次に PS-cin-NR2Rf を調製し，フィルム表面の構造解析を行った．フィルムは高い撥水性を示し，Rf 基とイオン結合しているジメチルアミノ基，そしてシナモイル基が表面に濃縮されていることが示された．このフィルムに UV 光を照射したところ，接触角は上昇し，撥油性が向上した．これは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，Rf 基が固定化されたためである．さらに，メタノールで処理することで，イオン結合が解離し Rf 基が除去され，目的とするジメチルアミノ基が表面に濃縮したフィルム表面の形成に成功した．

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

1. T. Shinkai, M. Ito, K. Sugiyama, K. Ito, H. Yokoyama, Retrograde order-disorder transition of semi-fluorinated block copolymer induced by supercritical carbon dioxide, *Soft Matter*, 査読有, Vol. 9, 2013, 10689-10693
2. T. Shinkai, M. Ito, K. Sugiyama, K. Ito, H. Yokoyama, Ordered and foam structures of semifluorinated block copolymers in supercritical carbon dioxide, *Soft Matter*, 査読有, Vol. 8, 2012, 5811-5817

[学会発表](計 36 件)

1. 大川 夏芽, 杉山 賢次, 側鎖にシンナモイル基を含む両親媒性トリブロック共重合体の合成と表面構造解析、第4回CSJ化学フェスタ2014、2014年10月16日、タワーホール船堀(東京都・江戸川区)
2. 若林 佑弥, 山田 岳史, 山田 真也, 杉山 賢次, 鎖末端にシンナモイル基及びイオン結合性パーフルオロアルキル基を有するポリスチレンの合成、第4回CSJ化学フェスタ2014、2014年10月15日、タワーホール船堀(東京都・江戸川区)
3. 阿部辰哉, 田中佐保里, 木村謙斗, 赤松剛至, 富永洋一, 杉山賢次, ポリエチレングリコールセグメントを有するスターポリマーの合成とイオン伝導性評価、第4回CSJ化学フェスタ2014、2014年10月14日、タワーホール船堀(東京都・江戸川区)
4. 阿部 辰哉, 木村 謙斗, 田中 佐保里, 赤松 剛至, 富永 洋一, 杉山 賢次, ポリエチレングリコールセグメントを有するリチウムイオン伝導性スターポリマーの合成、第63回高分子討論会、2014年9月25日、長崎大学(長崎県・長崎市)
5. 江頭 桜太, 井上 享一, 杉山 賢次, 鎖末端にカルボキシ基を有するスターポリスチレンの合成と接着性評価、第63回高分子討論会、2014年9月25日、長崎大学(長崎県・長崎市)
6. 若林 佑弥, 山田 岳史, 山田 真也, 杉山 賢次, 鎖末端にシンナモイル基及びイオン結合性パーフルオロアルキル基を有するポリスチレンの合成、第63回高分子討論会、2014年9月25日、長崎大学(長崎県・長崎市)
7. 大川 夏芽, 杉山 賢次, 側鎖にシンナモイル基を含む両親媒性トリブロック共重合体の合成と表面構造解析、第63回高分子討論会、2014年9月25日、長崎大学(長崎県・長崎市)
8. 大脇 由子, 山田 真也, 杉山 賢次, ポリマー鎖末端に導入された光応答基によるフィルム表面の分子運動性の制御、第63回高分子討論会、2014年9月25日、長崎大学(長崎県・長崎市)
9. 白神 基, 横山 英明, 伊藤 耕三, 杉山 賢次, ナノ空孔導入による高分子の熱伝導率変化、第63回高分子討論会、2014年9月25日、長崎大学(長崎県・長崎市)
10. 新海 智照, 横山 英明, 伊藤 耕三, 酒井康博, 杉山 賢次, 含フッ素ブロックコポリマーの二酸化炭素膨潤に誘起される秩序-無秩序相転移、第63回高分子討論会、2014年9月25日、長崎大学(長崎県・長崎市)
11. 白神 基, 横山 英明, 伊藤 耕三, 酒井康博, 杉山 賢次, ナノ多孔高分子の熱伝導性、第63回高分子学会年次大会、2014年5月30日、名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市)
12. 新海 智照, 横山 英明, 伊藤 耕三, 酒井康博, 杉山 賢次, 含フッ素ブロックコポリマーの二酸化炭素処理によるナノ多孔化; 膨潤度と空孔率の関係、第63回高分子学会年次大会、2014年5月28日、名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市)
13. 中村 綾菜, 松島 聡子, 山田 岳史, 杉山 賢次, イオン結合性パーフルオロアルキル基を有するジブロック共重合体の合成と表面構造解析、第3回CSJ化学フェスタ2013、2013年10月23日、タワーホール船堀(東京都・江戸川区)
14. 大脇 由子, 山田真也, 杉山 賢次, クマリン基のUV応答性を利用した含フッ素ポリスチレンフィルム表面の構造制御、第3回CSJ化学フェスタ2013、2013年10月23日、タワーホール船堀(東京都・江戸川区)
15. 中世 隆三, 深津亜里紗, 杉山 賢次, フルオレンユニットを有する含フッ素ブロック共重合体の合成と構造解析、第3回CSJ化学フェスタ2013、2013年10月23日、タワーホール船堀(東京都・江戸川区)
16. 大川 夏芽, 杉山 賢次, オキシエチレンおよびパーフルオロアルキル側鎖を含む両親媒性ブロック共重合体の表面構造形成、第3回CSJ化学フェスタ2013、2013年10月23日、タワーホール船堀(東京都・江戸川区)
17. 中村 綾菜, 松島 聡子, 山田 岳史, 杉山 賢次, イオン結合性パーフルオロアルキル基を含むブロック共重合体の合成とフィルム表面の構造解析、第62回高分子討論会、2013年9月12日、金沢大学(石川県・金沢市)
18. 大脇 由子, 山田 真也, 杉山 賢次, 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、第62回高分子討論会、2013年9月12日、金沢大学(石川県・金沢市)
19. 手塚 正彦, 伊藤 耕三, 横山 英明, 田中敬二, 杉山 賢次, 超臨界二酸化炭素中におけるブロックコポリマーの拡散、第62回高分子討論会、2013年9月12日、金沢大学(石川県・金沢市)
20. 新海 智照, 横山 英明, 伊藤 耕三, 酒井康博, 杉山 賢次, 含フッ素ブロックコポリマーの二酸化炭素膨潤を利用したナノ多孔化、第62回高分子討論会、2013年9月11日、金沢大学(石川県・金沢市)
21. 木村 謙斗, 赤松 剛至, 阿部 辰哉, 杉山 賢次, 富永 洋一, イオン伝導性星型ポリマーの合成と固体高分子電解質としての特性評価、第62回高分子学会年次大会、2013年5月31日、京都国際会館(京都府・京都市)
22. 新海 智照, 横山 英明, 伊藤 耕三, 酒井

- 康博, 杉山 賢次, 含フッ素ブロックコポリマーの二酸化炭素による膨潤と構造転移、第 62 回高分子学会年次大会、2013 年 5 月 30 日、京都国際会館（京都府・京都市）
23. 山田 岳史, 杉山 賢次, 鎖末端に複数のイオン結合性パーフルオロアルキル基を有するポリスチレンの合成および表面構造解析、第 62 回高分子学会年次大会、2013 年 5 月 29 日、京都国際会館（京都府・京都市）
24. 阿部 辰哉, 木村 謙斗, 赤松 剛至, 富永洋一, 杉山 賢次, イオン伝導性セグメントを含むスターブロックコポリマーの合成、第 62 回高分子学会年次大会、2013 年 5 月 29 日、京都国際会館（京都府・京都市）
25. 山田 真也, 杉山 賢次, シンナモイル基を用いた含フッ素水溶性ポリマーフィルム表面の安定化、第 62 回高分子学会年次大会、2013 年 5 月 29 日、京都国際会館（京都府・京都市）
26. 大越 芽生, 杉山 賢次, ポリカプロラクトン鎖を含む AB<sub>2</sub> 型スターポリマーの合成、第 62 回高分子学会年次大会、2013 年 5 月 29 日、京都国際会館（京都府・京都市）
27. 大川 夏芽, 杉山 賢次, 側鎖にオキシエチレンおよびパーフルオロアルキル基を有する両親媒性トリブロック共重合体の合成と表面構造解析、第 62 回高分子学会年次大会、2013 年 5 月 29 日、京都国際会館（京都府・京都市）
28. 山田 岳史, 杉山 賢次, イオン結合によるポリスチレン鎖末端へのパーフルオロアルキル基の導入、第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 21 日、名古屋工業大学（愛知県・名古屋市）
29. 中世 隆三, 杉山 賢次, フルオレンを含むポリスチレンと含フッ素ポリメタクリル酸エステルから構成されるブロック共重合体の合成と構造解析、第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 21 日、名古屋工業大学（愛知県・名古屋市）
30. 山田 真也, 杉山 賢次, シンナモイル基を有する含フッ素水溶性ポリマーの合成と表面構造解析、第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 21 日、名古屋工業大学（愛知県・名古屋市）
31. 新海 智照, 横山 英明, 伊藤 耕三, 酒井康博, 杉山 賢次, 二酸化炭素膨潤に誘起されるミクロ相分離構造転移の透過および斜入射小角 X 線散乱による観察、第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 20 日、名古屋工業大学（愛知県・名古屋市）
32. 手塚 正彦, 横山 英明, 伊藤 耕三, 田中敬二, 杉山 賢次, 超臨界二酸化炭素中におけるブロックコポリマーの拡散、第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 19 日、名古屋工業大学（愛知県・名古屋市）
33. 伊藤 真陽, 酒井 康博, 杉山 賢次, 伊藤 耕三, 横山 英明, 超臨界二酸化炭素中のブロック共重合体の膨潤構造を反映したナノ多孔体の作製、第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 19 日、名古屋工業大学（愛知県・名古屋市）
34. 伊藤 真陽, 酒井 康博, 伊藤 耕三, 杉山 賢次, 横山 英明, ブロック共重合体薄膜中のラメラ相の選択溶媒加圧による転移、第 61 回高分子学会年次大会、2012 年 5 月 30 日、パシフィコ横浜（神奈川県・横浜市）
35. 新海 智照, 横山 英明, 伊藤 耕三, 酒井康博, 杉山 賢次, 超臨界二酸化炭素膨潤に誘起されるブロックコポリマー/ホモポリマーブレンドの構造転移、第 61 回高分子学会年次大会、2012 年 5 月 30 日、パシフィコ横浜（神奈川県・横浜市）
36. 山田 真也, 杉山 賢次, シンナモイル基を用いた末端フッ素化ポリスチレンフィルム表面の安定化、第 61 回高分子学会年次大会、2012 年 5 月 30 日、パシフィコ横浜（神奈川県・横浜市）

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

杉山 賢次 (SUGIYAMA, Kenji)

法政大学・生命科学部・教授

研究者番号：20282840