

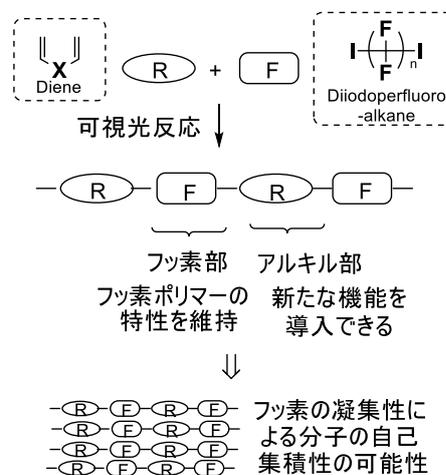
整理番号	2019-J-118	報告者氏名	矢島 知子
------	------------	-------	-------

研究課題名
含フッ素高分子交互共重合体の合成とその配列制御・機能化

<代表研究者>	機関名： お茶の水女子大学	職名： 教授	氏名： 矢島知子
<共同研究者>	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：

<研究内容・成果等の要約>

フルオロポリマーはディスプレイ、光ファイバー、エレクトロレット、半導体材料などの電子情報材料をはじめとする様々な分野において欠かせない素材であるが、その合成法および種類は限られており、また、その成形性の悪さや後修飾による機能化の困難さが課題となっており、改善が望まれている。我々は今回、フッ素部位とアルキル部位を交互に配列した部分フッ素化ポリマーの、可視光反応を用いた合成法の開発を提案した。この反応で得られる高分子化合物はフルオロポリマーの有する耐久性、耐熱性、撥水性、耐薬品性といった特性を残しつつ、アルキル部位を自由にデザインすることができることから、望みの機能を付与することができると思われる。また、今回計画している反応は、合成反応の際に金属を用いない完全有機反応であり、金属の混入を避けたい電子材料に適する反応であるといえる。



これまでに、有機色素としてエオシンYを用いたジエンとジヨードペルフルオロアルキルとの可視光重付加反応により、望む交互型生成物が得られ、アルキル部分にポリエチレングリコールを用い、ポリエチレングリコール鎖とフルオロアルキル鎖長を調整することで、生成物の撥水性、撥油性のコントロールができることを明らかにした。さらに、より安価で安全なアミンを触媒とする可視光反応についても反応が進行することを明らかにした。また、二ヨウ化物を反応後半に添加することで両末端ヨウ素体を得られ、このヨウ素を利用した反応を行うことによる官能基化が可能であることも示した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

ポスター発表

「ジヨードペルフルオロアルカンとジエンとの重付加に関する研究」

○荒瀬瑞月、田中美邑、神原將、矢島知子

第10回 CSJ 化学フェスタ P2-093

口頭発表

「ヨウ化ペルフルオロアルキルを開始剤休眠種とする光制御ラジカル重合法の開発」

○荒瀬瑞月、田中美邑、神原將、矢島知子

第101回 日本化学会春季年会 A27-1am-08

論文発表

Synthesis of perfluoroalkylene oligo(ethylene glycol) alternative polymer via photoinduced polyaddition

Manami Shinmen, Kana Sasahara, Saki Nakamura, Tadashi Kanbara, Tomoko Yajima*

J. Fluor. Chem., **2020**, 229, 109417 (DOI: 10.1016/j.jfluchem.2019.109417).

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

「含フッ素高分子交互共重合体の合成とその配列制御・機能化」

目的

フルオロポリマーはディスプレイ、光ファイバー、エレクトレット、半導体材料などの電子情報材料をはじめとする様々な分野において欠かせない素材であるが、その合成法および種類は限られており、また、その成形性の悪さや後修飾による機能化の困難さが課題となっている。我々は今回、フッ素部位とアルキル部位を交互に配列した部分フッ素化ポリマーの、可視光反応を用いた合成法の開発を提案した。この反応で得られる高分子化合物はフルオロポリマーの有する耐久性、耐熱性、撥水性、耐薬品性といった特性を残しつつ、アルキル部位を自由にデザインすることができることから、望みの機能を付与することができると考えられ、新しいフルオロポリマーの合成法となると考えられる。そこで、今回、可視光を用いたジヨードフルオロアルキルとジエンとの重付加反応について検討を行い、その性質について明らかにすることを目的とした。

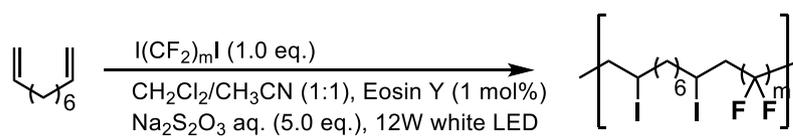
経過

2019年10月1日より助成をいただいた。この申請内容と、先行実験の結果から論文を発表した。また、その成果を含む発表を2件（ポスター1件（2020年10月）、口頭1件（2021年3月））を行った。ここでの成果を基に、さらなる発展研究を行っていく予定である。

結果と考察

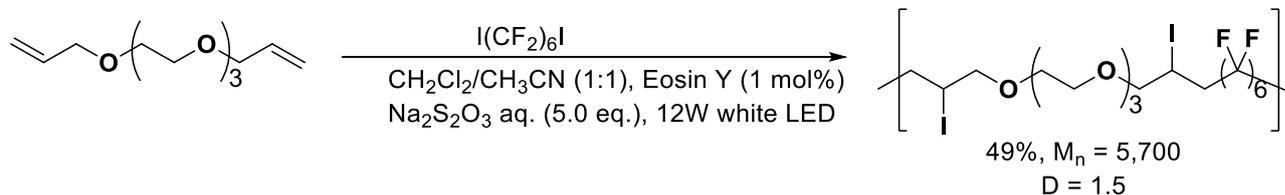
はじめに、これまで我々が報告してきた有機色素としてエオシンYを用いる光反応を用いた検討を行った。1, 6-ジヨードペルフルオロヘキシルと1, 9-ヘキサジエンとの反応を用いて、種々反応条件の最適化を行った。その結果、チオ硫酸ナトリウム水溶液存在下、1 mol%のエオシンYを用いて塩化メチレン・アセトニトリル混合溶媒中12W白色LED光源を用いた光照射を12時間行ったところ、収率77%、数平均分子量32000、分散度2.9で目的の重付加体を得ることができた。この反応では、付加したヨウ素が全て残った生成物が得られた。また、以前の紫外光を用いた反応では、脱ヨウ化水素が進行し、部分オレフィン化が進行したのに対して、選択的に反応が進行することを明らかにした。

そこで次に、フッ素鎖長の異なるヨウ化物を用いた反応を試みた。24時間の光照射によって、いずれの場合にも反応は進行し、望む生成物が得られた。このとき、ジヨードペルフルオロブタンを用いたエントリー2では、生成物が液体であったことから精製を行っていないために、高い収率となっている。

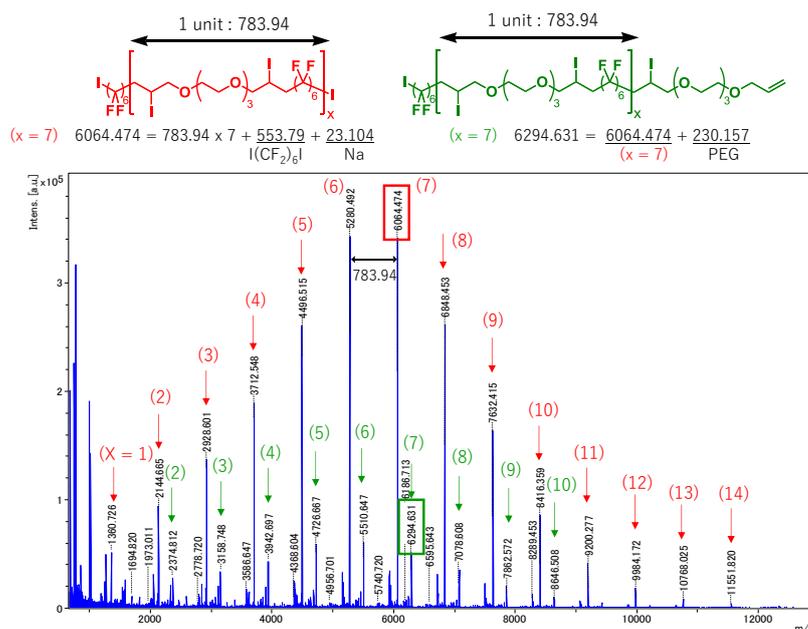


entry	m =	yield%	Mn =	D =
1	6	50	11000	1.6
2	4	98	10000	1.2
3	8	45	11000	1.9

また、ポリエチレングリコール鎖を有するジエンを用いた場合についても、検討を行った。反応は良好に進行した。繰り返し単位3のポリエチレングリコール鎖を有するジエンを用いた場合には、数平均分子量5700、分散度1.5で目的の重付加体を得ることができた。



この生成物について Muldi TOF MS を用いた質量分析を行った。結果を右に示す。生成物は783の繰り返し単位を有するポリマーであり、ヨウ素が脱離することなく反応は進行し、フルオロアルキル部とアルキル部が確実に交互に配置された生成物であることを明らかにした。このとき、ポリマーの両端がヨウ化フルオロアルキルで終わっている生成物を多く観測したが、これはMSのイオン化能の違いによるものと考えている。



ポリエチレングリコールの繰り返し単位の異なるジエン、フッ素鎖長の異なるジヨードペルフルオロアルキルを用いた場合にも反応は進行した。得られた高分子化合物を塩基処理し、ヨウ素部分をオレフィンへと変換した後、スピんキャストし、接触角測定による撥水性の評価を行った。その結果下の図に示すようにポリエチレングリコール鎖が長い場合には親水性（接触角およそ40度）を、フッ素鎖が長い場合には撥水性（およそ100度）を示し、表面の性質のコントロールができることを明らかにした。この撥水性について時間経過を追ったところ、時間の経過とともに撥水性は低下していくことが分かった。これに対応して水中接触角の測定を行ったところ、低下した接触角と同等の値を示した。このことから、このポリマーの表面が環境に応答し、親水表面に対しては親水部が表面に出てきていると考えている。この表面応答については、今後表面測定（X線光電子分光法など）を行っていく予定である。

図：接触角の結果



右：撥水性 ($n = 3, m = 6$) のとき 110 度、
左：親水性 ($n = 6, m = 4$) のとき 40 度

