

## 環状ペルフルオロアルキレン基を有するポリスチレンの合成と物性評価

(茨大院理工) ○比佐達郎, 白井智大, 福元博基, 吾郷友宏\*

### Synthesis and Properties of Polystyrene Bearing a Cyclic Perfluoroalkylene Group

Tatsuro Hisa, Tomohiro Shirai, Hiroki Fukumoto, and Tomohiro Agou\*

Department of Quantum Beam Science, Graduate School and Engineering, Ibaraki University, 4-12-1

Naka-narusawa, Hitachi, Ibaraki, 316-8511, Japan

[\\*tomohiro.agou.mountain@vc.ibaraki.ac.jp](mailto:tomohiro.agou.mountain@vc.ibaraki.ac.jp)

#### [Abstract]

Cyclic perfluoroalkylene-substituted aromatic compounds are expected to exhibit unique properties, and hence introduction of the cyclic perfluoroalkylene groups is potential strategy for the development of new functional fluorine compounds. Here, we report the synthesis of a styrene derivative bearing a cyclic perfluoroalkylene group and its radical polymerization affording a highly fluorinated polystyrene. A copper-mediated coupling reaction between 1-(3-bromo-4-iodophenyl) ethanone **1** and 1,4-diodooctafluorobutane resulted in the key intermediated **2** bearing the cyclic perfluoroalkylene group. Reduction and dehydration of **2** yielded styrene derivative **4**. Cyclic perfluoroalkylene-substituted Polystyrene **5** was synthesized by free-radical polymerization of **4**. The hydro- and oleo-repellencies of **5** were comparable to those of the previously reported *n*-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>-substituted polystyrene. In addition, **5** exhibited higher thermal stability compared to that of the *n*-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>-substituted polystyrene, indicating the advantage of the cyclic perfluoroalkylene framework in improving the heat resistance of the fluorinated polymers.

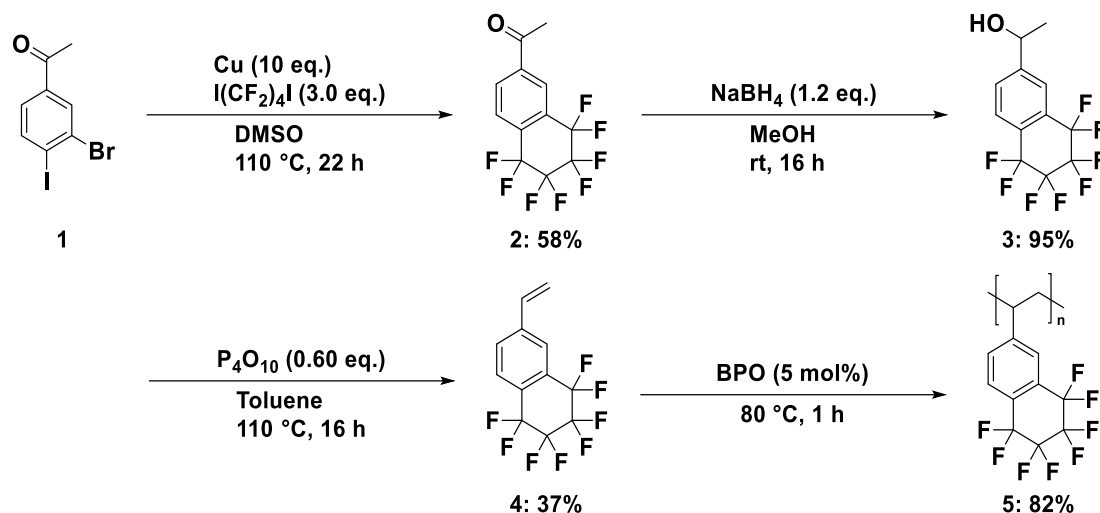
#### 1. 緒言

環状ペルフルオロアルキレン基を有する化合物は、直鎖状の Rf 基を有する化合物に比べて少ないフッ素原子数でも同程度の高い電子求引性を示し、立体的にコンパクトであるといったユニークな物性や反応性を示すことから、環状ペルフルオロアルキレン基の導入は新しい機能性フッ素化合物を得る方法論として期待される。しかし、直鎖状の Rf 基を有する化合物が多数報告されているのに比べ、環状ペルフルオロアルキレン基の導入例は数少ない。本研究では、銅を用いた 1,4-ジヨードオクタフルオロブタンと 1,2-ジハロベンゼンとのカップリングによって、環状ペルフルオロアルキレン基を有するスチレン誘導体を収率良く得ることに成功した。さらに、得られたスチレン誘導体のラジカル重合によって環状ペルフルオロアルキレン基を有するポリスチレンの合成へ展開した。また、環状ペルフルオロアルキレン基を持つポリスチレンの熱安定性や接触角などの物性評価も行ったので報告する。

#### 2. 実験

銅存在下、1-(3-ブロモ-4-ヨードフェニル)エタノン **1** と 1,4-ジヨードオクタフルオロブタンのカップリング反応によって環状ペルフルオロアルキレン基を導入した中間体 **2** を得た (Scheme 1)。中間体 **2** を水素化ホウ素ナトリウムで還元し、引き続き五酸化リンで脱水することで、環状ペルフルオロアルキレン基を持つスチレン誘導体 **4** を合成した。さらに、過酸化ベンゾイルを用いたラジカル重合によって、環状ペルフルオロアルキレン基を有する無色

透明なポリスチレン **5** を合成した。



Scheme 1

### 3. 結果と考察

環状ペルフルオロアルキレン基を導入したアセトフェノン誘導体 **2** は、銅を用いた **1** と  $I(CF_2)_4I$  のカップリング反応によって合成した。本反応は、以前に報告されている環状ペルフルオロアルキレン基の芳香環への導入例と比べて、オルトジハロベンゼン誘導体を經由する必要があるものの、過酷な反応条件を必要とせず、電子不足な基質に対しても適用可能であるといった利点がある。得られた **5** の数平均分子量は  $11 \times 10^3$ 、重量平均分子量は  $3.9 \times 10^4$ 、多分散度は 3.1 であり、重合度は 37 量体程度であった。

環状ペルフルオロアルキレン基を有するポリスチレン **5** は、無置換のポリスチレン (PS)<sup>1)</sup> と比較して 20 °C 程度  $T_{d10\%}$  が減少したが、直鎖 Rf 基である  $n-C_4F_9$  基を導入したポリスチレン (PS- $C_4F_9$ )<sup>2)</sup> と比較すると 50 °C 程度  $T_{d10\%}$  が上昇しており、環状ペルフルオロアルキレン基は直鎖 Rf 基に比べポリスチレンの熱安定性低下を抑制できることが分かった (Table 1)。

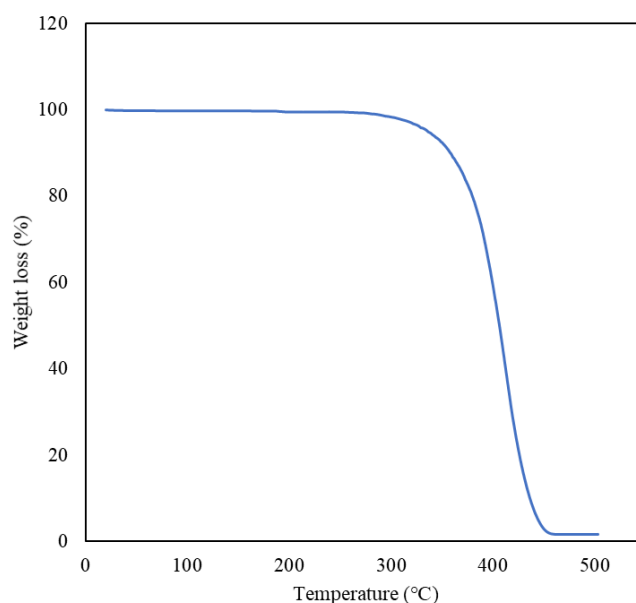
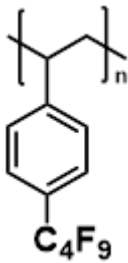
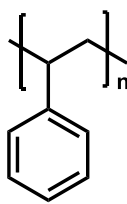


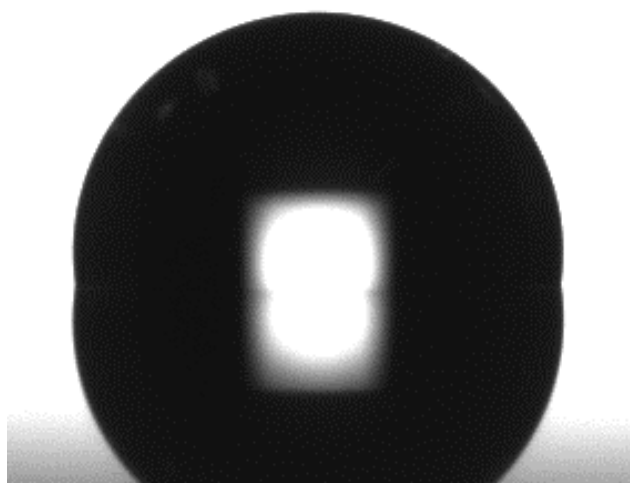
Figure 1. TG-DTA measurement results of polystyrene **5**

**Table 1.** 10% weight loss temperature ( $T_{d10\%}$ ) of polystyrene **5**

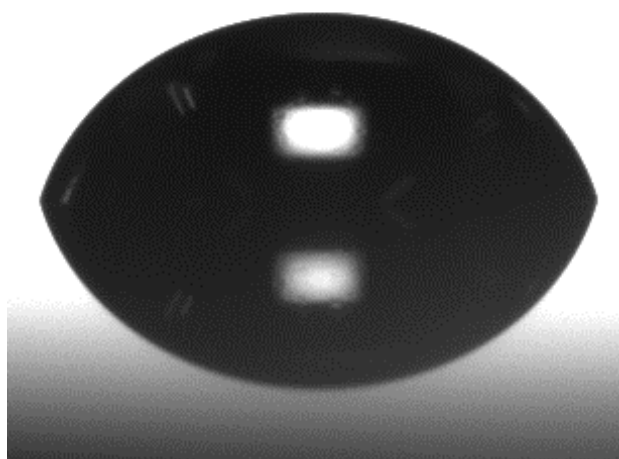
	$T_{d10\%}$ [°C]		
<b>5</b>	359	<b>PS-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub></b>	<b>PS</b>
<b>PS</b>	379 <sup>a</sup>		
<b>PS-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub></b>	305 <sup>b</sup>		

<sup>a</sup> Ref. 1 <sup>b</sup> Ref. 2

接触角測定により、ポリスチレン **5** の撥水撥油性を評価した。**5** のテトラヒドロフラン溶液をガラス基盤上にドロップキャストして作成した膜に対して、水またはジヨードメタンを滴下して接触角を測定した (**Figure 2**, **Figure 3**)。静的接触角と動的接触角を **Table 2** に示す。



**Figure 2.** **5** のキャスト膜上の水滴



**Figure 3.** **5** のキャスト膜上のジヨードメタンの液滴

**Table 2.** Static contact angles and dynamic contact angles of polystyrenes

	Static contact angle [deg]		Dynamic contact angle [deg]		
	water	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	$q_a^a$	$q_r^b$	$q_s^c$
<b>5</b>	97.4	67.8	102	79	23
<b>PS</b>	91 <sup>d</sup>	35 <sup>d</sup>	-	-	-
<b>PS-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub></b> <sup>e</sup>	103	84	102	84	18

<sup>a</sup> Advancing contact angle. <sup>b</sup> Receding contact angle. <sup>c</sup> Sliding angle. <sup>d</sup> Ref. 3. <sup>e</sup> Ref. 2.

ポリスチレン **5** の静的接触角は、水滴では 97.4 度、ジヨードメタンの液滴では 67.8 度であり、PS と PS-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> の中間程度を示した。また、**5** の動的接触角は PS-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> と同等であり、環状ペルフルオロアルキレン基を導入することで撥水撥油性に優れることが考えられる。

#### 4. 結論

環状ペルフルオロアルキレン基を導入したアセトフェノン誘導体 **2** は、銅を用いた **1** と I(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>I のカップリング反応によって合成した。本反応は、以前に報告されている導入例と比較して、過酷な反応条件を必要とせず、電子不足な基質に対しても適用可能であり、一段階の反応によって環状ペルフルオロアルキレン基を導入した。得られた **2** から、還元反応、脱水反応、ラジカル重合を順次行うことで、環状ペルフルオロアルキレン基を有するポリスチレン **5** の合成に成功した。また、ポリスチレン **5** は環状ペルフルオロアルキレン基により、良好な熱安定性と撥水撥油性を示した。

#### 5. 参考文献

- 1) S. Hvilsted *et al.*, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1753.
- 2) B. Ameduri *et al.*, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 3202.
- 3) 北崎寧昭, 畑俊夫, 日本接着協会誌, **1972**, *8*, 131.