

## 側鎖にスピロピラン骨格を有するポリイミドの 光照射による表面濡れ性の可逆的制御

久留米高専・久留米高専専攻科 津田祐輔・山内元太・松田貴暁

**Abstract:** The novel polyimides having trifluoromethyl groups were synthesized and the introduction of spiropyran groups on their side chain by Mitsunobu reaction were succeeded. The films of obtained polyimides on glass substrates were prepared and the surface wettability of these films was measured before and after UV/ VIS light irradiation. As a result, the initial contact angles of the novel spiropyran-containing fluorinated polyimides improved by up to 40°. As expected, the contact angle decreased by UV light irradiation and recover by VIS light irradiation. However, the change in contact angle was about 10°, which was the same values as the result previously reported.

### 1. 緒言

本研究室では、光照射により表面濡れ性を制御できるポリイミドに関する研究を系統的に行っている。先行研究では、フォトクロミック化合物の一種であるスピロピランをポリイミドに導入し、表面濡れ性の可逆的制御が可能なポリイミドの合成に成功した。スピロピランは、紫外線照射により電荷を持った開環体（親水性）となり、可視光照射あるいは熱によりもとの閉環体（疎水性）へと戻る性質を有す（Figure 1）。従って、スピロピランを導入したポリイミドは、波長の異なる2つの光により表面濡れ性を可逆的に制御できる。また、濡れ性の可逆的制御が可能となれば、バイオメディカルなどの新しい分野への応用が見込まれる<sup>1)</sup>。

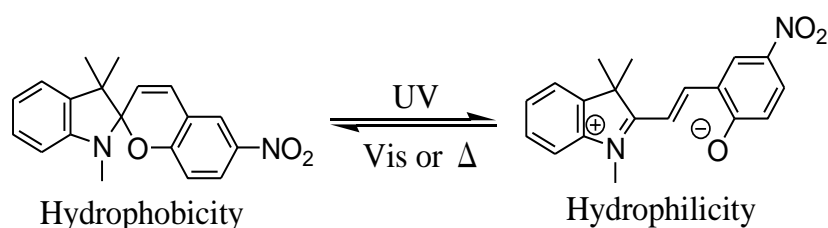
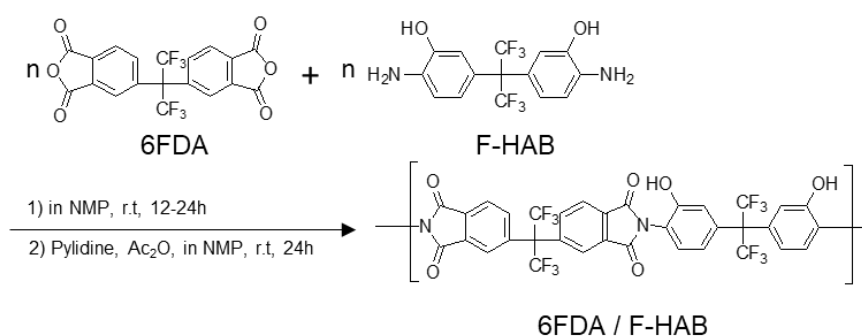


Figure 1. Photoisomerization of spiropyran

しかし、先行研究により得られたスピロピラン含有ポリイミドは、初期接触角が低いことや、接触角変化の变化量が小さいという問題があった。そこで本研究では、基本骨格（ベースポリイミド）にトリフルオロメチル基を導入したモノマーから、フッ素基含有のポリイミドを合成した後、そのポリイミドにスピロピランを導入する事で先述した問題の解決を検討した。

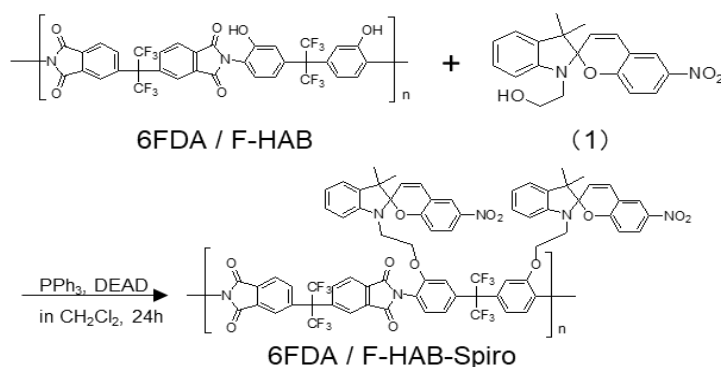
## 2. 実験

トリフルオロメチル基を有するカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンである 6FDA と F-HAB からポリイミド (6FDA / F-HAB) を合成した. (Scheme 1) . 先行研究のイミド化条件 (ピリジン 5 等量, 無水酢酸 4 等量, 120°C, 4 時間攪拌) でトリフルオロメチル基を有するポリアミック酸をイミド化すると副反応により目的物を得ることが出来なかった. そこでより穏やかなイミド化条件を検討し, ピリジン 10 等量, 無水酢酸 10 等量, 室温, 24 時間攪拌という条件で目的物の 6FDA / F-HAB-PI を得た. また, 同様のイミド化条件により, 6FDA と HAB から 6FDA / HAB-PI を問題なく得た.



Scheme 1. Synthesis of polyimide (6FDA / F-HAB).

高分子反応により得られたベースポリイミド (F-HAB / 6FDA) は無色透明であり, ハロゲン系溶媒をはじめとする多くの溶媒への溶解性を示した. 光延反応により, ベースポリイミドにスピロピラン(1)を導入することに成功し, 青紫色のスピロピラン含有ポリイミドを得た. (Scheme 2) .



Scheme 2. Synthesis of polyimide containing spiroopyran group (6FDA / F-HAB-Spiro).

得られたポリイミドの基礎物性評価として, 分子量測定 (GPC), 10 %重量減少温度測定 (Td<sub>10</sub>, TGA), ガラス転移温度測定 (T<sub>g</sub>, DSC) を行った. また, ドロップキャスト法により平滑なガラス基板上にポリイミドフィルムを作製し, 紫外線 (浜松ホトニクス製 LED ランプ, λ<sub>max</sub> : 365 nm, 約 100 mW/cm<sup>2</sup>) および可視光 (日亜化

学製 LED ランプ,  $\lambda_{\max}$  : 465, 560 nm) を照射した際の接触角変化を測定することで, 表面濡れ性変化について評価した. 表面の化学構造変化は, 作製したポリイミドフィルムに対する固体反射 UV-visible 吸収スペクトル測定により評価した.

### 3. 結果と考察

Table1 に基礎物性評価の結果を示した. 合成した 6FDA / F-HAB-Spiro, 6FDA / HAB-Spiro はポリイミドとして十分な分子量と化学的・物理的耐熱性を有することが確認された.

Table 1 General physical property of polyimides.

Polyimide	Molecular Weight <sup>a</sup>			Td <sub>10</sub> <sup>b</sup>		Tg <sup>c</sup>
	Mn	Mw	Mw/Mn	°C (in Air)	°C (under N <sub>2</sub> )	°C (under N <sub>2</sub> )
6FDA / F-HAB	7510	29900	4.0	464	494	250
6FDA / F-HAB-Spiro	8060	34400	4.3	441	439	N.D.
6FDA / HAB	6910	43300	6.3	452	459	261
6FDA / HAB-Spiro	6880	52200	7.6	357	354	N.D.

フィルム表面でスピロピランの光異性化が生じているのか確認するために固体反射 UV-visible 吸収スペクトルを測定した (Figure 2, 3). その結果, 紫外線の照射により可視部の吸収が増大し, 可視光の照射により可視部の吸収が元に戻る挙動が観察された. この変化はスピロピラン特有の変化であることから<sup>2)</sup>, フィルム表面でスピロピランの光異性化が生じていることが確認された.

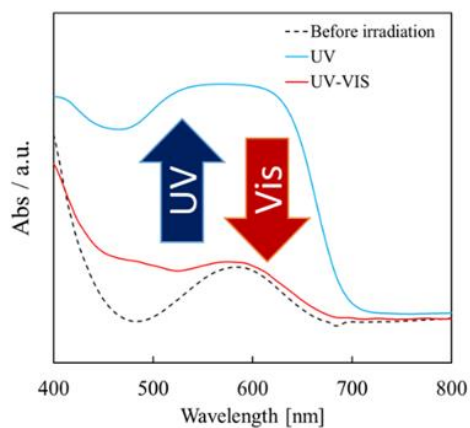


Figure 2. UV-visible absorption spectra of polyimide (6FDA/F-HAB-Spiro) films

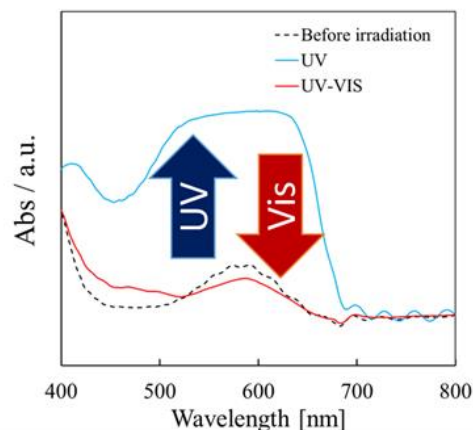


Figure 3. UV-visible absorption spectra of polyimide (6FDA / HAB-Spiro) films

作製したフィルムに紫外線 2.5 分と可視光を照射した際の接触角変化について測定した (Figure 4). 接触角測定の結果, トリフルオロメチル基を 4 つ有する 6FDA / F-HAB-Spiro の初期接触角は 116.5°であり, トリフルオロメチル基を 2 つ有する

6FDA / HAB-Spiro の初期接触角は 94.4°であった。先行研究のトリフルオロメチル基を有しない 3,4'-ODPA / HAB-Spiro の初期接触角と比較してトリフルオロメチル基の数に応じてそれぞれ 40°と 20°の向上が見られた。フィルム表面への紫外線照射 (365nm) により表面の親水化が生じ、接触角は低下した。その後、可視光照射 (560nm) によりもとの接触角へと戻ったことから、表面濡れ性の可逆的変化が認められた。しかし、接触角変化の変化量は UV 照射前後で 10°程度であり先行研究と同程度の値であった。

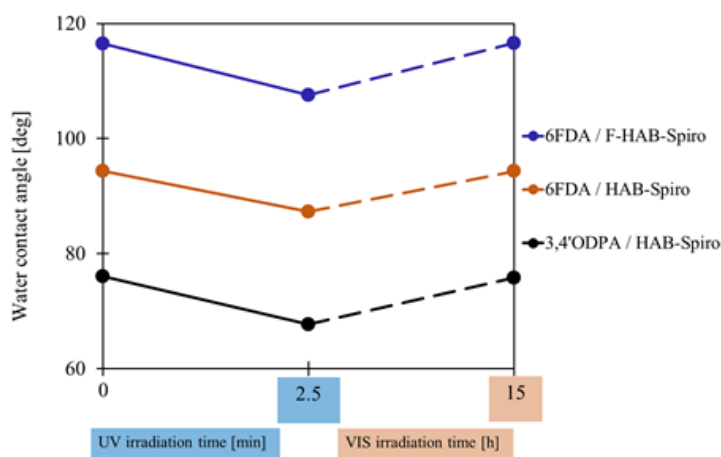


Figure4. Water contact angle change of polyimide films

#### 4. 結言

トリフルオロメチル基を有するモノマーから新規ポリイミドを合成し、光延反応によりスピロピランの導入に成功した。そのスピロピラン含有ポリイミドはポリマーとして十分な分子量と耐熱性を有することが種々の測定により確認された。また、スピロピラン含有ポリイミドをフィルム化し表面物性の評価を行った結果、フィルム表面でスピロピランの光異性化が生じていることを UV-visible 吸収スペクトルより確認した。接触角測定の結果、新規ポリイミドはトリフルオロメチル基の数に応じて 20~40°程度初期接触角が向上した。フィルム表面への紫外線照射 (365nm) により表面の親水化が生じ、接触角は低下し、可視光照射 (560nm) によりもとの接触角へと戻ったことから、表面濡れ性の可逆的変化が認められた。しかし、接触角変化量は 10°程度であり先行研究で報告された値と同程度であった。今後、接触角変化を向上させる検討が必要である。

#### 参考論文

- 1) Tomonori Kanno, Masamichi Nakayama, Akihiko Kikuchi, Teruo Okano, *Polymer Preprints Japan* Vol. 63, pp. 6676-6677 (2014).
- 2) Li-hong Bao, Jia-xun Sun, Qing Li, *Journal of Polymer Research*, Vol. 21, pp. 575-575 (2014).