

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・下川達也

Abstract: The novel polyimides having spiroopyran group on their side chain were synthesized, and the thin films of these polyimides on glass substrates were prepared. It was confirmed that the surface wettability of these films were changed from around 76° to around 68° by UV (365 nm) light irradiation, and the surface wettability were reversibly changed from 68° to 76° by visible light irradiation. The UV-Visible spectroscopy analysis indicates that the photo-induced isomerization of the spiroopyran group leads to a reversible change on the surface of their films.

1. 緒言

本研究室では、耐熱性及び機械的強度に優れたポリイミドに関する研究を系統的に行っており、これまでに有機溶媒に可溶性ポリイミドや機能性ポリイミドフィルムの開発を行ってきた。近年では、*t*-Boc 基や長鎖アルキル基をポリイミドに導入することでポリイミドの表面濡れ性（疎水性/親水性）の紫外線照射による制御について主に検討してきた^[1]。これらは全て疎水性から親水性への不可逆的変化を引き起こすものであり、主にプリンテッドエレクトロニクス分野への応用が目的とされていた。

一方、本研究では新しい試みとしてスピロピラン構造をポリイミド中に導入することで、表面濡れ性の可逆的制御を検討した。フォトクロミック化合物の一種であるスピロピランは、紫外線照射により電荷を持った開環体（親水的）となり、可視光照射あるいは熱によりもとの閉環体（疎水的）へ戻る性質を有す（Figure 1）。従って、これ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ことが期待される。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^[2]。

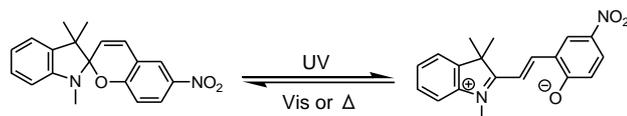
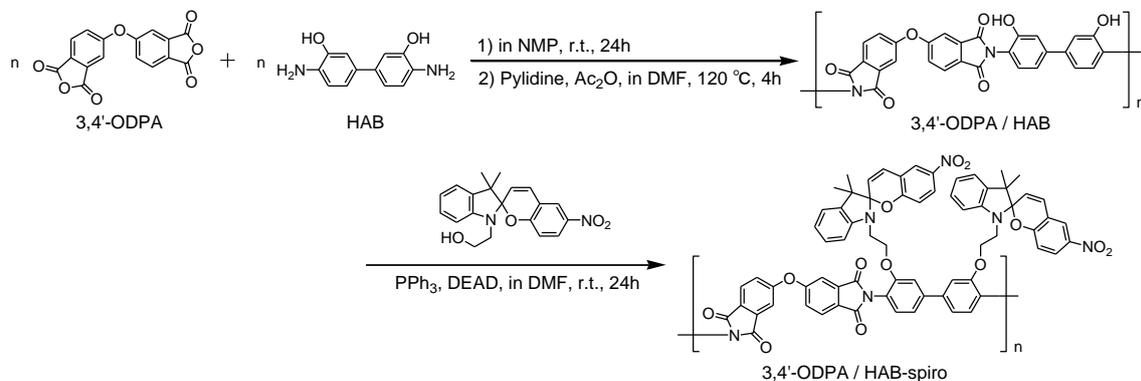


Figure 1. Photoisomerization of spiroopyran.

2. 実験

テトラカルボン酸二無水物として 3,4'-ODPA を用い、ジアミンとしてフェノール性水酸基を有する HAB を用いることでベースポリイミドを合成し、続いて、光延反応でスピロピランを導入することでスピロピラン含有ポリイミドを合成した（Scheme 1）。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（Td₁₀, TGA）、ガラス転移温度測定（Tg, 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_{\max} : 365 nm, 約 100 mW/cm²) および可視光 (日亜化学製 LED ランプ, λ_{\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.



Scheme 1. Synthesis of polyimide having spiro pyran group.

3. 結果と考察

合成したポリイミド (3,4'-ODPA/HAB-spiro) の ¹H-NMR 測定によりスピロピランのポリイミドへの導入が確認でき, さらに, HAB 由来のフェノール性水酸基のプロトンピークが完全に消失していたことから, 光延反応における転化率はおよそ 100 % であると見積もられた (Figure 2). また, 基礎物性評価の結果, 3,4'-ODPA/HAB-spiro はポリマーとして十分な分子量と化学的・機械的耐熱性を有することが確認された (Table 1).

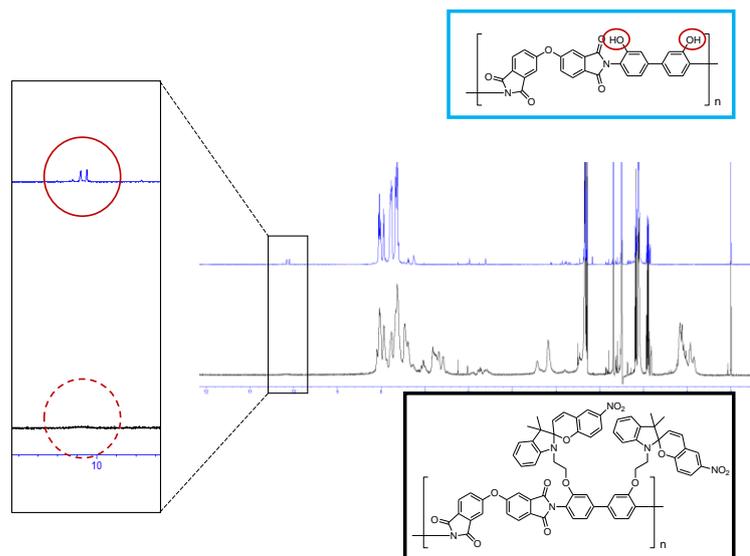


Figure 2. ¹H-NMR spectra of polyimides (upper spectra : 3,4'-ODPA/HAB, lower spectra : 3,4'-ODPA/HAB-spiro).

Table 1. Basic properties of polyimides.

polyimide	Molecular Weight			Td ₁₀		Tg
	Mn	Mw	Mw/Mn	°C	°C	°C
				(in Air)	(under N ₂)	(under N ₂)
3,4'-ODPA / HAB	17900	67000	3.7	400	403	269
3,4'-ODPA / HAB-spiro	31800	77400	2.4	384	374	238

得られたポリイミドの表面物性を評価するために、3,4'-ODPA/HAB-spiro についてフィルム化を行った結果、製膜性良好なフィルムを作製することができた (Figure 3). そのフィルムを用いた接触角測定の結果、紫外線の照射に応じた接触角の低下が見られ、さらに、紫外線を 2.5 分照射した後に可視光を照射すると、接触角がほぼ完全に元の値へと戻ることが確認された (Figure 4). 従って、2.5 分の紫外線照射では表面濡れ性の可逆変化が可能であることが判明した. しかし、紫外線を 5 分以上照射したフィルムに関しては、可視光を照射しても接触角が完全に元の値に戻ることはなかった. これは、5 分以上の紫外線照射によりフィルム表面に水酸基などの親水基が不可逆的に生成しているためだと考えられた.

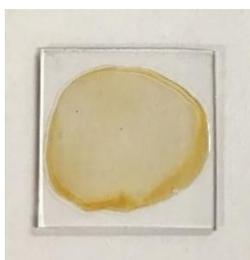


Figure 3. Polyimide(3,4'-ODPA/HAB-spiro) film.

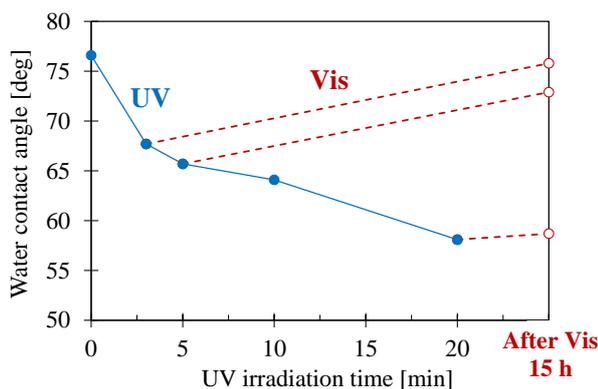


Figure 4. Water contact angle change of polyimide(3,4'-ODPA/HAB-spiro).

以上の結果を踏まえて、作製したフィルムに紫外線 2.5 分と可視光を繰り返し照射した際の接触角変化について測定した (Figure 5). その結果、3 サイクルの範囲においては濡れ性の完全な可逆変化が可能であることが判明した. さらに、繰り返し照射を行った際、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 6). 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繰り返し観察された. この変化はスピロピラン特有の変化であるため³⁾、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. また、フィルムの色が紫外線照射により濃い紫色に変色し、その後可視光を照射すると元の色に戻ったこ

とから、フィルムの色の変化からもスピロピランの光異性化を確認できた (Figure 7).

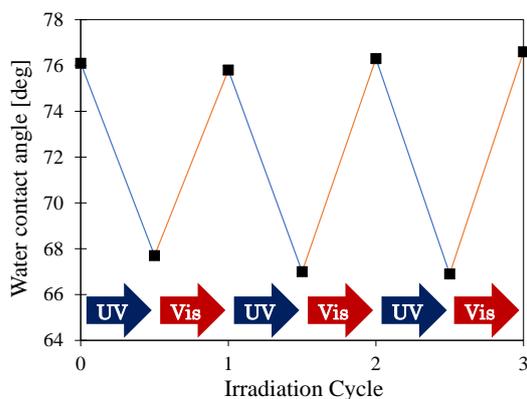


Figure 5. Water contact angle change of polyimide(3,4'-ODPA/HAB-spiro) by repeated irradiation of UV and Vis.

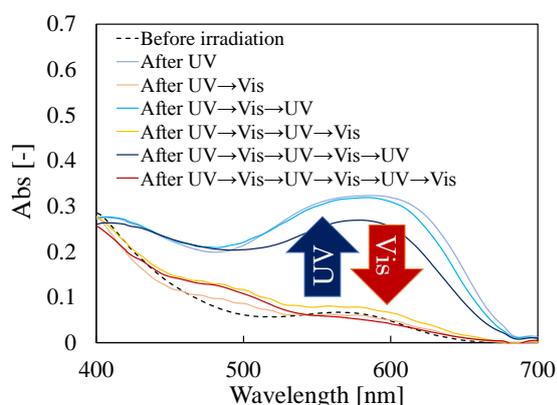
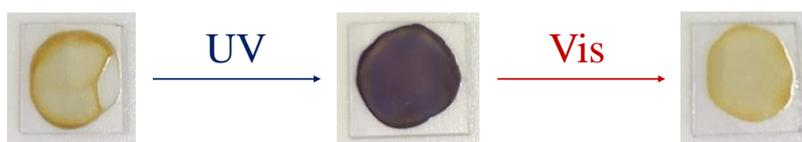


Figure 6. UV-visible absorption spectra of polyimide(3,4'-ODPA/HAB-spiro) by repeated irradiation of UV and Vis.



Polyimide film

Figure 7. Change of polyimide(3,4'-ODPA/HAB-spiro) film.

4. 結言

光延反応により、スピロピランをポリイミド中に導入することに成功した。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、 100 mW/cm^2 、2.5分の紫外線照射条件においては水酸基が生成せず、濡れ性の完全な可逆変化が可能であることを見出し、少なくとも3サイクルまでは可逆性が保たれることが判明した。そして、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吸収スペクトルにより確認した。

参考文献

- [1] Y. Tsuda, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **30**, 2017, 217-224.
- [2] T. Kanno, M. Nakayama, A. Kikuchi, T. Okano, *Polymer Preprints*, **63**, 2014, 6676-6677.
- [3] W.-S. Kim, D.-K. Ahn, M.-W. Kim, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **205**, 2004, 1932-1937.