

スピロピラン骨格を有するフッ素化ポリイミドの 光照射による表面濡れ性可逆制御 (1)

久留米高専 津田祐輔・片山修嘉・宮津絢斗

Abstract: The novel polyimide having reactive phenol group was synthesized and the introduction of spiroopyran group having electron withdrawing dinitro group by Mitsunobu reaction was succeeded. The films of obtained polyimide on glass substrates were prepared and the surface wettability of these films were measured before and after UV/ Vis light irradiation. The contact angles of the novel spiroopyran-containing polyimide were reversibly changed by UV/Vis light irradiation due to photo-isomerization of this polyimide. The change in contact angle was about 18°, which was the better values in comparison with the value, 9° previously reported using less electron withdrawing mononitro spiroopyran.

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。最近、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¹⁻²⁾。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元の閉環体（疎水性）へと戻る性質を有す（Figure 1）。しかし、先行研究により得られたポリイミドは、接触角変化の変化量が小さいという問題があった。そこで、本研究では、スピロピラン部位のニトロ基を1個から2個に増加させたスピロピラン含有ポリイミドを新規に合成し接触角変化量の向上を試みた。ニトロ基の電子吸引性により開環構造（親水構造）への変化が促進する事が期待される。

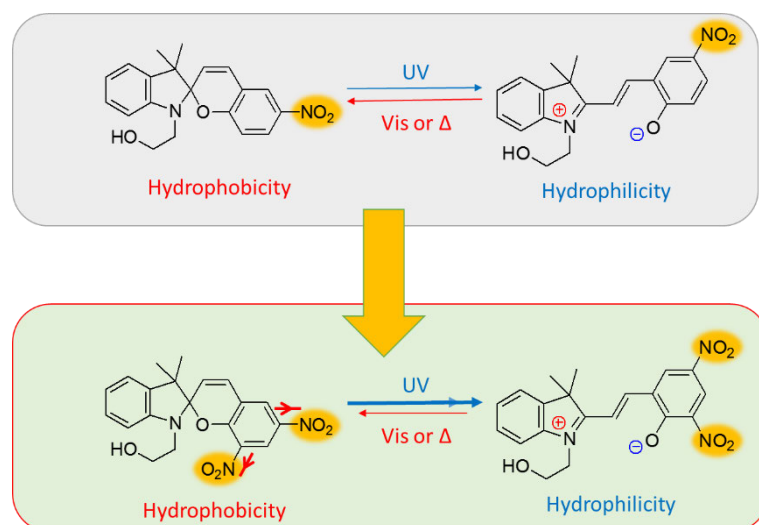


Figure 1. Photo-isomerization of spiroopyran compounds.

2. 実験

反応性のエタノール部位とニトロ基を2個有するスピロピラン類, 1-(2-Hydroxyethyl)-3,3-dimethylindolino-6',8'-dinitrobenzopyrylospiran; Spiropyran-OH-(NO₂)₂は文献³⁾に従い, 高収率で合成できた (Figure 2). 主原料の1つである 2-hydroxy-3,5-dinitrobenzaldehyde は, 文献記載の方法⁴⁾を改良し (室温→加熱), 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde のニトロ化により高収率で合成した. トリフルオロメチル基を有するテトラカルボン酸二無水物である 6FDA と反応性の OH 基を有する芳香族ジアミンである F-HAB からベースポリイミド (6FDA/F-HAB) を合成した. 光延反応により, ベースポリイミドにジニトロ体のスピロピラン; Spiropyran-OH-(NO₂)₂を導入することに成功し, 赤紫色のスピロピラン含有ポリイミドを得た (Figure 3).

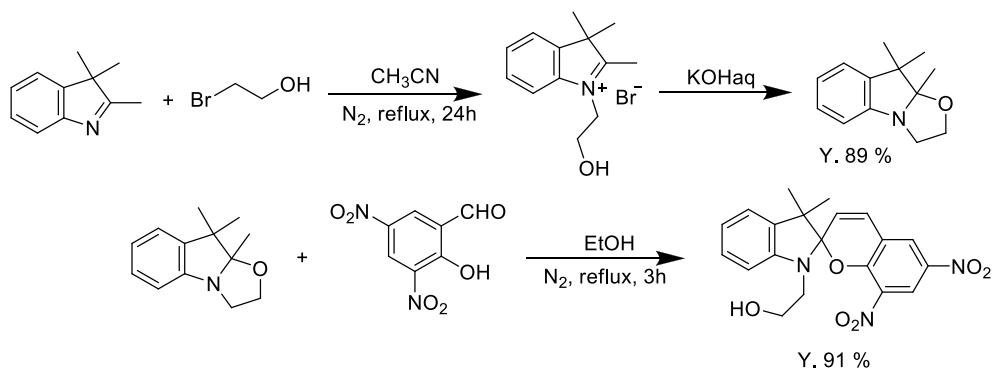


Figure 2. Synthesis of spiropyran-OH-(NO₂)₂

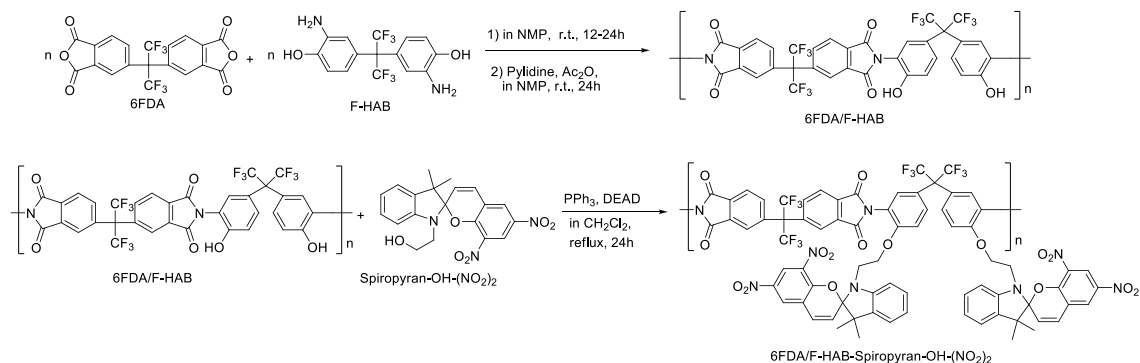


Figure 3. Synthesis of polyimide containing spiropyran-OH-(NO₂)₂.

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成し, 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, 作成したポリイミドフィルムに対する固体反射 UV-Vis 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 ^a			Td ₁₀ ^b		Tg ^c
	Mn	Mw	Mw/Mn	°C	°C	°C
				(in Air)	(under N ₂)	(under N ₂)
6FDA/F-HAB	10000	29400	2.9	463	494	250
6FDA/F-HAB-spiro	8100	34400	4.3	441	439	N.D. (decomposition)
6FDA/F-HAB-dinitrospiro	12000	20900	1.7	447	490	N.D. (decomposition)

^aDetermined by SEC in CHCl₃ calibrated with a series of polystyrenes as a standard. ^b10% Weight loss temperature, measured by TGA at a heating rate of 10 °C/min. ^cMeasured by DSC at a heating rate of 20 °C /min in N₂ on second heating.

フィルム表面でスピロピランの光異性化が生じているかを確認するために固体反射 UV-Vis 吸収スペクトルを測定した (Figure 2, 3)。先ず可視光照射 (initial VIS)を行った後、紫外線照射すると可視部の吸収が増大し、可視光照射により可視部の吸収が低下する挙動が観察された (Figure 3)。この変化はスピロピラン特有の変化であることから²⁾、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。

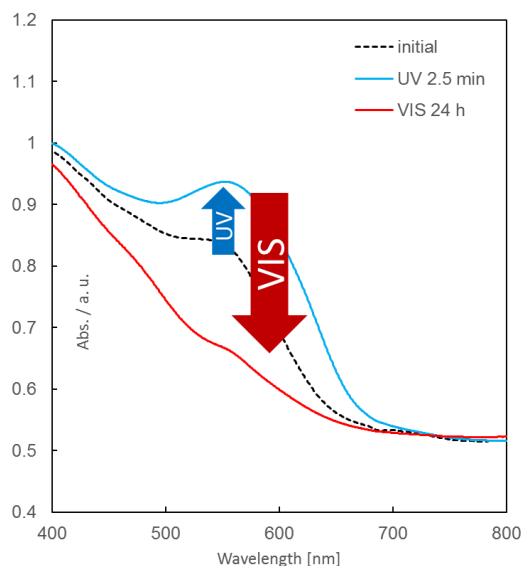


Figure 2. UV-visible absorption spectra of polyimide (6FDA/F-HAB-Spiro) films.

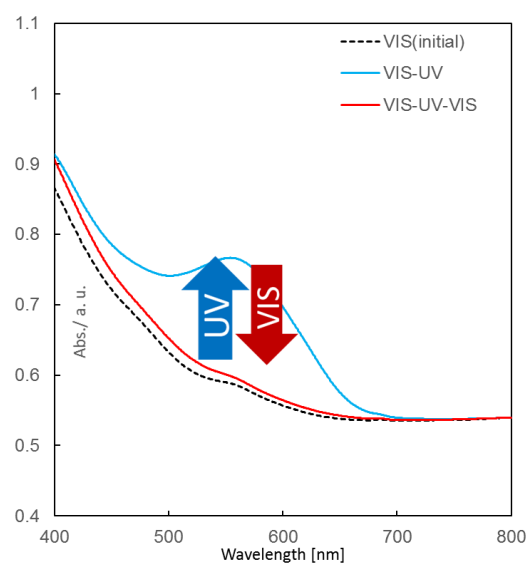


Figure 3. UV-visible absorption spectra of polyimide (6FDA / F-HAB-Spiro) films (initial VIS).

一方、初期の可視光照射を行わないで、紫外線照射、その後、可視光照射を行うとスピロピランの特徴である可逆的な変化の程度が小さいことが判明した (Figure 2)。この要因として、強い電子吸引力を有するニトロ基が二個に増加して、スピロピラン

の光異性化反応が開環反応側に傾き、初期の状態では、既に一部のスピロピランが開環構造をとっている事が予想される。従って、全てのスピロピランを開環構造に戻すために、初期の状態から可視光を照射して実験を行うこととした。作成したフィルムに初期の状態から可視光を照射し、その後、紫外線 2.5 分と可視光 24h を照射した際の接触角変化について測定した (Figure 4)。初期接触角は、 116.7° で、紫外線照射後 98.7° に低下し、可視光照射後 116.8° まで回復した。先行研究のモノニトロ体のスピロピラン含有ポリイミドと比較して、初期接触角はほぼ等しい値を示したが、接触角変化量は、 $\Delta 9^\circ$ から $\Delta 18^\circ$ に上昇した。従って、モノニトロ体をジニトロ体へ変更することで、光異性化の程度が向上したことが示唆された。

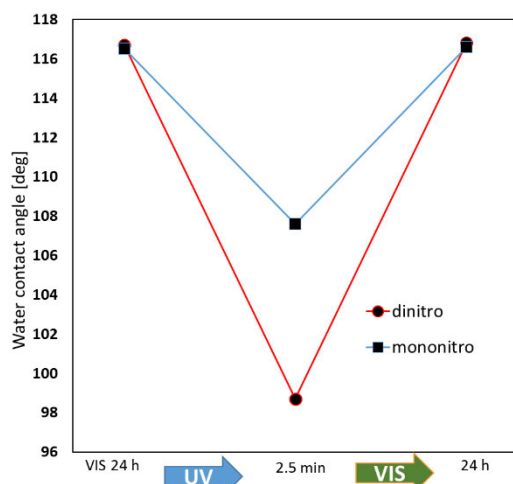


Figure4. Change of water contact angles of polyimide films

4. 結言

ニトロ基を二つ有する新規スピロピランを合成し、光延反応によりポリイミドへの導入に成功した。このスピロピラン含有ポリイミドは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-Vis 吸収スペクトルより確認した。接触角測定の結果、先行研究のモノニトロ体を用いたものより、接触角変化量が大きくなり、ジニトロ体の使用により光異性化の反応性が向上したことが示唆された。

参考論文

- 1) Y. Tsuda and T. Shimogawa, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, Vol. 31, No.5, pp. 587-592 (2018).
- 2) Y. Tsuda and G. Yamauchi, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, Vol. 32, No.3, pp. 481-484 (2019).
- 3) Y. Yokoyama and Y. Simoyama, 東京家政学院大学紀要, 第 52 号, pp. 9-17 (2012).
- 4) Patil PS et. al., *Frontiers Drug Chemistry Clinical Res*, Vol.1(2), pp. 1-3 (2018).