

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 (2)

久留米高専 津田祐輔・宮津絢斗

Abstract: The novel polyimide having reactive OH group activated by trifluoromethyl group was synthesized and the introduction of spiropyran group on their side chain by Mitsunobu reaction was succeeded. The films of obtained polyimide on glass substrates were prepared and the surface wettability of these films was measured before and after UV/ Vis light irradiation. As expected, the contact angle decreased from 104° to 89° by UV light irradiation, and recovered by Vis light irradiation. The change in contact angle was about 15°, which was the better value in comparison with 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。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(Figure 1)を反応性のフェノール性 OH 基を有するポリイミドに光延反応により導入し、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)}。しかし、これらの研究により得られたスピロピラン含有ポリイミドは接触角変化の变化量が約 10° と小さいと言う問題があった。本研究では、CF₃基により活性化された反応性の OH 基を有する新規なフッ素系ジアミンモノマー (HFA-MDA) を用いる検討を行い (Figure 2), 変化量の向上を試みた。

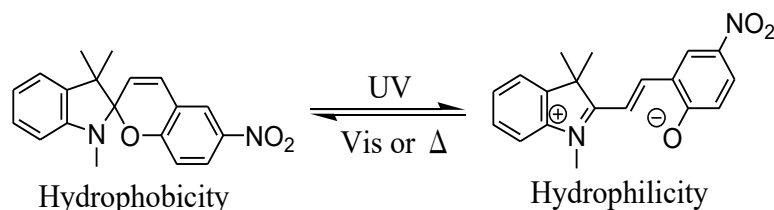


Figure 1. Photoisomerization of spiropyran.

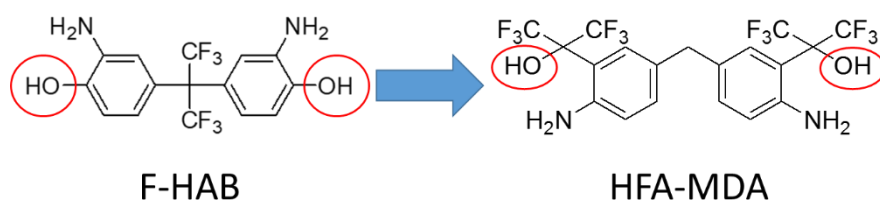
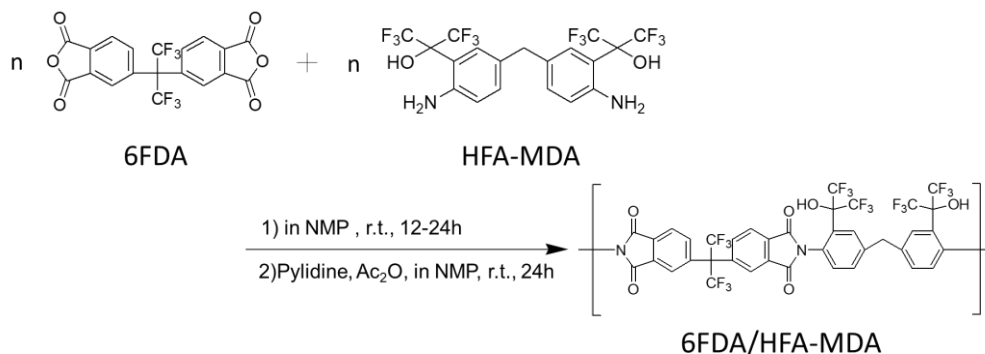


Figure 2. Use of novel diamine monomer (HFA-MDA).

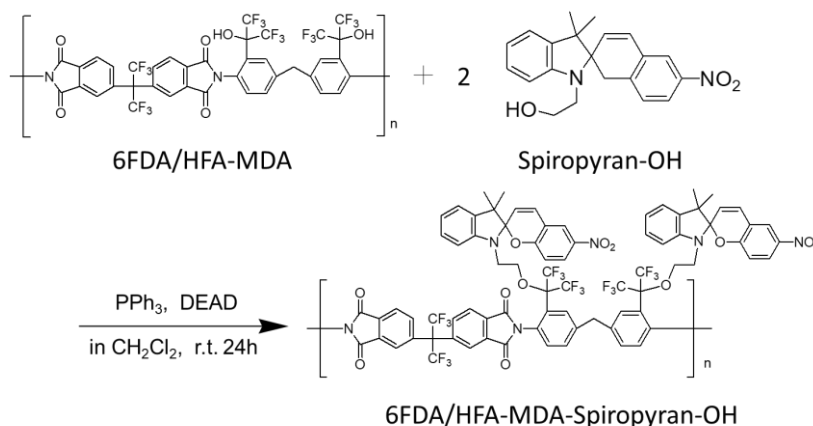
2. 実験

カルボン酸二無水物 6FDA と芳香族ジアミンである HFA-MDA からポリアミック酸の重合を経由し、次にピリジン及び無水酢酸を用いる化学イミド化を行う 2 段階法でポリイミド (6FDA / HFA-MDA) を合成した。(Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of polyimide (6FDA / HFA-MDA).

このベースポリイミド (6FDA/HFA-MDA) は無色透明であり、ハロゲン系溶媒およびアルコール類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を温和な条件下で反応率 100% (NMR にて確認) で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 (Scheme 2)。



Scheme 2. Synthesis of polyimide containing spirocyan group (6FDA / HFA-MDA-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 (Td₁₀, TGA), ガラス転移温度測定 (T_g, 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、紫外光 (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、接触角 (対水) 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、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. 合成したポリイミドの分子量は一般的なポリイミドと比較し低い値を示しているが十分な成膜性を有している. 耐熱性も一般的なポリイミドと比較し低い耐熱性ポリマーの範疇にあると言える. スピロピランを含有する 6FDA / HFA-MDA-Spiro に於いては, 250°C以上でスピロピラン部位の分解が起こり, 熱安定性はスピロピランを含まない 6FDA/HFA-MDA より低下した.

Table 1. General physical properties of polyimides.

Polyimide	Molecular Weight ^a			Td ₁₀ ^b		Tg ^c
	Mn	Mw	Mw/Mn	°C (in Air)	°C (under N ₂)	°C (under N ₂)
6FDA/HFA-MDA	1960	3400	1.8	436	443	268
6FDA/HFA-MDA-Spiro	8290	19900	2.4	363	350	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.

作成した 6 FDA / HFA-MDA-Spiro フィルムに紫外光 (2.5 min)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 3). 紫外光照射前の初期接触角は 104° であり, 紫外照射により 89° に低下し, 可視光照射により初期接触角に復元した. 即ち, 接触角変化量は 15° 程度で濡れ性の光照射可逆制御に成功した. 先行研究のジアミンモノマーに F-HAB を用いた 6FDA / F-HAB-Spiro の接触角変化量は 10° 程度であったため, 5° 程度の接触角変化量の増加が確認された.

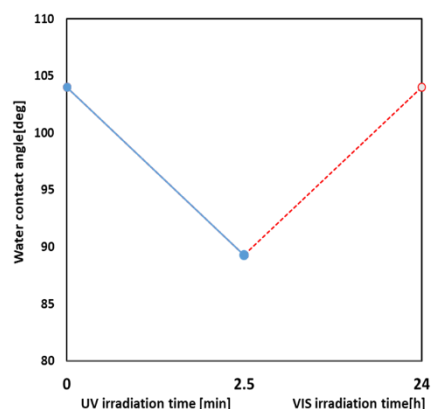


Figure 3. UV-Vis light irradiation dependence of water contact angle change of polyimide films (6FDA/HFA-MDA-Spiro).

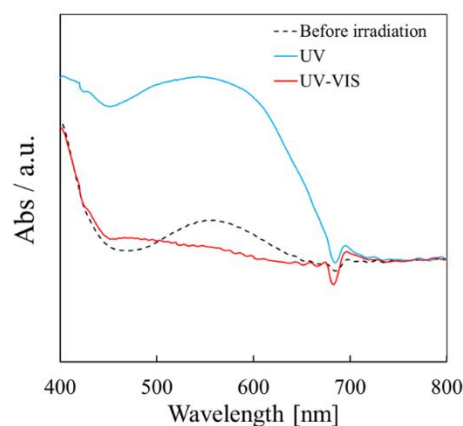


Figure 4. UV-Vis absorption spectra of polyimide films (6FDA/HFA-MDA-Spiro).

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を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 4). その結果, 紫外線の照射により 560 nm 付近の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.

4. 結言

トリフルオロメチル基, 4個を有する新規なジアミンモノマー (HFA-MDA) から反応性の OH 基を有する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. スピロピラン含有ポリイミドは成膜性が良好で十分な耐熱性を有することが確認された. このポリイミドフィルムは紫外光・可視光照射による濡れ性の可逆的制御が可能であることを接触角 (対水) 測定により確認した. 接触角変化量が 15° 程度とトリフルオロメチル基 2 個を有する F-HAB を用いた先行研究より 5° 程度増大した. この理由として F-HAB と比較し HFA-MDA の場合にはスピロピラン骨格がよりフレキシブルな sp³ 炭素に結合している為, スピロピランの光異性化反応がより進行しやすいのではと考えている (Figure 5). 今後, 可逆変化のサイクル試験, 接触角変化を更に向上させる方法などを検討する予定である.

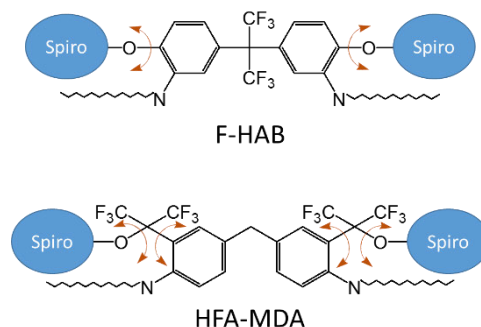


Figure 5. Difference of molecular structure of F-HAB and molecular structure of HFA-MDA.

謝辞

新規ジアミンモノマー ; HFA-MDA を御提供いただきましたセントラル硝子 (株) に深く感謝いたします.

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) Li-hong Bao, Jia-xun Sun, Qing Li, *Journal of Polymer Research*, Vol. 21, pp. 575-575 (2014).