

新規なポリベンゾオキサゾール微粒子の調製

阪府産技研 ○館秀樹・浅尾勝哉・山元和彦・吉岡弥生

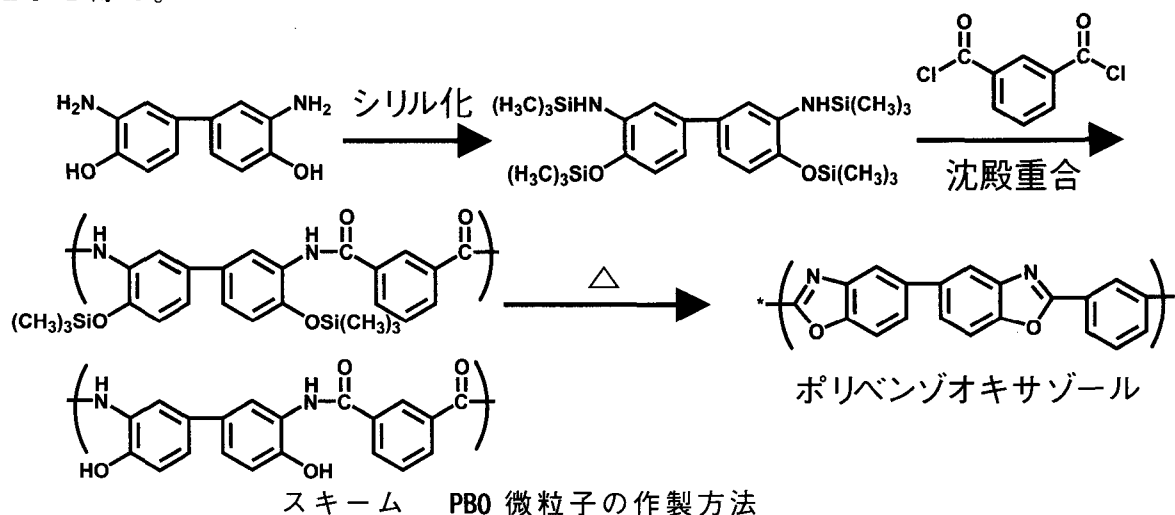
1. はじめに

ポリベンゾオキサゾール (PBO) は部分はしご状構造からなり、優れた耐熱性を示すエンジニアリングプラスチックである。また、耐熱性以外にも優れた機械特性、絶縁性、低吸水性、低誘電特性、耐溶剤性を示す。優れた特性を示すため金属の代替材料として注目を集めている。しかし、これまで供給形態はバルクや繊維に限られていたこと、また、剛直な芳香族環状構造に起因した加工性の悪さが問題点となっており普及するには至っていない。我々は応用範囲の広い供給形態の一つである微粒子に着目し、これまでに報告例の無かった PBO 微粒子についての報告を行ってきた。これまでにエンドキャップしたジアミノジフェノールとジ酸クロライドを用いて沈殿重合を行うことで、1 μm の粒子径を有する単分散 PBO 前駆体微粒子及び PBO 微粒子が作製可能であることを報告している。

本研究では PBO 微粒子の大量合成を目的とした合成方法について検討を行い、合成方法により得られる PBO 微粒子の比較を行った。微粒子の粒子径や耐熱性などについて検討を行った結果について報告する。

2. 実験方法

PBO 微粒子の作製方法をスキームに示す。原料である 3,3',4,4' - ジアミノジヒドロキシビフェニルの溶媒への溶解性を改善し、反応性を向上させるために、アミノ基及びヒドロキシ基のシリル化エンドキャップ処理を行い、モノマーを得た。得られたモノマーのアセトン溶液にイソフタル酸クロライドのアセトン溶液を加え、超音波を照射しながら沈殿重合を行った (バッチ法)。連続合成法ではチューブポンプを用いて、モノマーとイソフタル酸クロライドの溶液を同時に送液し、スパイラル状のステンレス管内で混合、超音波照射槽内で連続的に沈殿重合を行った (図 1)。どちらの方法でも PBO 前駆体微粒子を含むスラリー溶液を得ることができ、反応終了後、遠心分離、洗浄を繰り返し、PBO 前駆体微粒子を得た。続いて環状炉を用いて大気中 300 °C で 6 時間加熱閉環反応を行い、PBO 微粒子を得た。



Novel Preparation of Polybenzoxazole Particle

Hideki TACHI, Katsuya ASAO, Kazuhiko YAMAMOTO, and Yayoi YOSHIOKA

(Technology Research Institute of Osaka Prefecture 2-7-1 Ayumino, Izumi, Osaka594-1157 JAPAN)

Tel: +81-725-51-2676, Fax: +81-725-51-2699, E-mail: tachi@tri.pref.osaka.jp

ポリイミド・芳香族系高分子 最近の進歩 2008

3. 結果と考察

一般に PBO の繊維やバルクは脱水重縮合反応により作製されている。この方法は脱水剤の使用または高温の処理が必要であり、粒子径のそろった微粒子の作製方法としては不向きである。筆者らはこれまでに沈殿重合法により粒子径のそろった PBO 前駆体微粒子を作製し、加熱閉環反応により PBO 微粒子を得ることが可能であることを見出している。沈殿重合法で微粒子を作製するには、原料は溶解するが、重合が進行し生成する微粒子は溶解しない溶媒を選択する事が重要である。原料である 3,3',4,4'-ジアミノジヒドロキシビフェニルは分子内に極性の高いアミノ基とヒドロキシル基を有しており、微粒子が析出しないような極性の高い溶媒にのみ溶解可能であった。そのため、3,3',4,4'-ジアミノジヒドロキシビフェニルをそのまま沈殿重合に用いることは困難であり、溶媒への溶解性の改善が必要であった。それを解決するために

3,3',4,4'-ジアミノジヒドロキシビフェニルのアミノ基とヒドロキシル基にシリル化を行い、エンドキャップモノマーを得た。シリル基をエンドキャップしたモノマーはアセトンに容易に溶解させることが可能であり、アセトン中で沈殿重合を行うことで時間経過とともに沈殿が析出し PBO 前駆体微粒子を得ることが可能である。 Figure

2-(a) にバッチ法で得られた PBO 微粒子の電子顕微鏡写真を示す。加熱閉環反応前後で粒子径に変化はほとんど見られず、PBO 微粒子の平均粒子径は 1162nm を示した。モノマーの組み合わせや反応条件により、粒子径 0.5 ~ 10 μm の範囲で PBO 微粒子の作製ができた。 Figure 3 に PBO 前駆体微粒子および PBO 微粒子の熱重量分析の結果を示す。(a) の PBO 前駆体微粒子は 250 °C 前後でシリル基の脱保護を、

280 °C 付近で閉環反応を起こし PBO 微粒子に転化したことがわかる。また、閉環後は (b) に示すように PBO 微粒子は 400 °C 付近まで安定した熱安定性を示し、高い耐熱性を有することが確認できる。

これまでに報告しているバッチ法では、粒子径のそろった PBO 前駆体微粒子を得るために原料の希薄溶液を用いて沈殿重合を行う必要があるため、微粒子生成量が非常に少ない

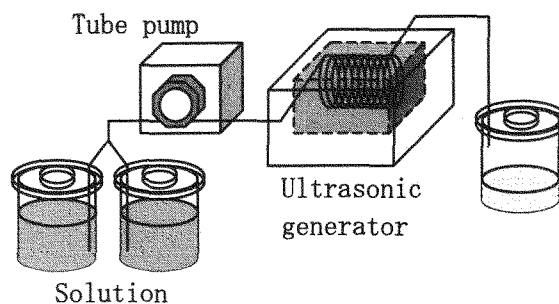


Fig.1 Continuous preparation apparatus

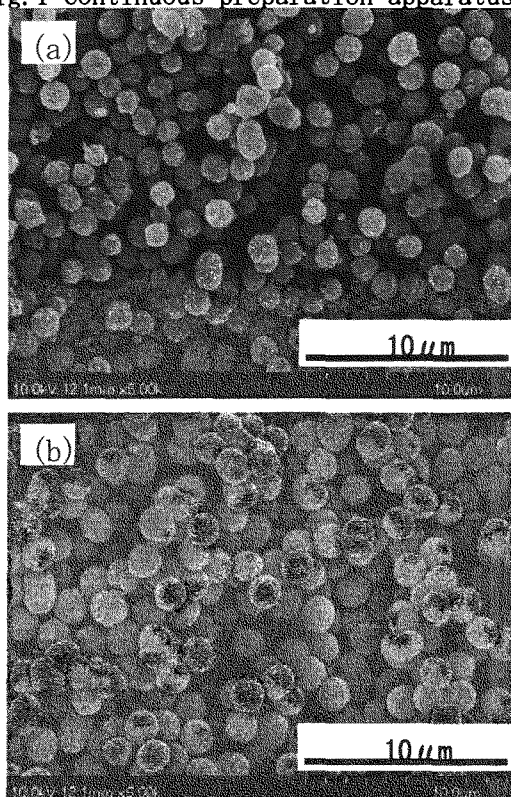


Fig.2 SEM photograph of PBO particles by (a) batch method and (b) continuous method.

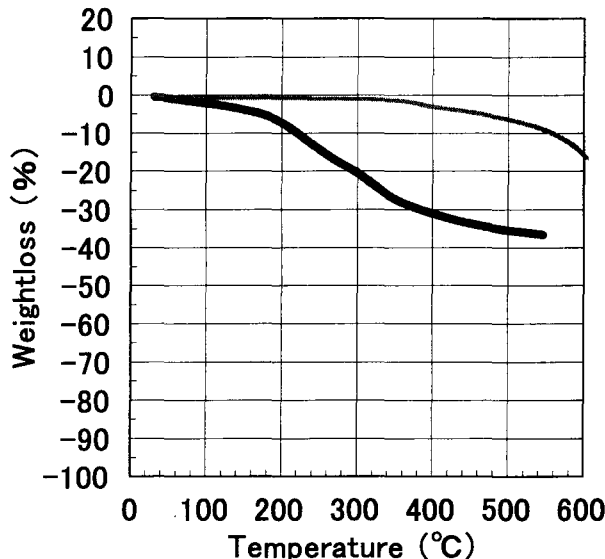


Fig.3 TGA analysis of PBO particles. (a) PBO precursor particles and (b) PBO particles.

という問題点があった。また、バッチ法で溶液濃度を濃くした場合には、反応生成量は増加するものの異形粒子が多く混在し、粒径分布や分散精度の低下が問題であった。そこで、チューブポンプを用いて連続的に原料の希薄溶液の送液を行い、PBO 前駆体微粒子を得ることを試みた (Figure 1)。本法では原料の希薄溶液の送液、混合から反応、回収までを連続的に行うため、PBO 前駆体微粒子の生成

Table Condition of continuous preparation

No.	Conc. (mol/l)	Reaction volume (ml)	Flow rate (ml/min)	State
1	0.002	77.7	4.5	Particle
2	0.002	77.7	9.7	Bulk
3	0.0002	77.7	4.5	Bulk
4	0.02	77.7	4.5	Bulk
5	0.002	176.6	4.5	aggregate
6	0.002	176.6	9.7	aggregate

量を大幅に増加させることができた。Figure 2-(b) に連続合成法で得られた PBO 微粒子の SEM 写真を示す。PBO 微粒子の平均粒子径はバッチ法では 1162nm、連続合成法では 1366nm でありどちらの方法を用いても単分散球状 PBO 微粒子を得ることができた。連続合成法で作製した PBO 前駆体微粒子の熱履歴 (シリル基の脱保護温度 (約 250 °C)、脱水閉環反応 (約 280 °C)) もバッチ法で作製したものとほぼ同じ値を示しており (Figure 3 に類似)、共に高い耐熱性 (500 °C 以上) を有することを確認した。Table に連続合成の条件と微粒子の形態の関係を示す。反応溶液の濃度を濃くすると、塊状 PBO 前駆体を得られ、微粒子を得ることができなかつた。反応容積と送液速度を変化させることで滞留時間を調節することができ、PBO 前駆体微粒子の形状を変化させることができた。

4. まとめ

チューブポンプを用いた連続合成法による PBO 微粒子の作製について検討した結果、PBO 微粒子の生成量を大幅に増加させることができ、得られた微粒子は従来のバッチ法と変わらず高い耐熱性を示した。連続合成条件により PBO 前駆体微粒子の形状を調製することができた。