

ポリイミド粒子の設計とその調製に関する研究

地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所 浅尾 勝哉

要旨

単分散球状のポリイミド粒子の効果的な製造を目的とし、(a)非プロトン極性溶媒のポリアミド酸溶液を攪拌しながら加熱イミド化して粒子を沈殿重合する方法、(b)アセトンや酢酸エチルなどの有機溶剤中でジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させてポリイミド粒子の前駆体であるポリアミド酸粒子を調製し、次にそれを加熱イミド化して調製する方法、の2種類の方法を検討した。(a)法によって、非プロトン極性溶媒に可溶性のポリイミドと非相溶性のポリイミドとの共重合体を加熱イミド化しながら沈殿させることによってマイクロメートルオーダーの単分散球状のポリイミド粒子を得ることができた。(b)法によって、ジアミンと無水テトラカルボン酸二無水物を原料に用い、超音波照射しながら沈殿重合することによって、サブマイクロメートルオーダーのポリアミド酸粒子を調製し、それを加熱することによって単分散球状のポリイミド粒子を得ることができた。また、ポリアミド酸粒子の粒子径は、合成条件を変えることによって、コントロールできることが分かった。その結果、本研究で検討したポリイミドの調製方法は非常に簡便で再現性も良いため、工業化レベルでの製造が容易であると考えられる。

緒言

ポリイミドは最も耐熱性に優れた高分子材料のひとつで、スーパーエンジニアリングプラスチックの代名詞となっている。ポリイミドは耐熱性だけでなく、機械的性質、電気的性質、耐薬品性や難燃性にも優れ、過酷な条件下でも使用可能であり、無くてはならない高分子材料の一つである。また、ポリイミドは微細化しても素材としての優れた物性を損なわず、汎用高分子の粒子では用いることのできない信頼性や耐久性を要する用途での利用が期待されている。本発表では単分散球状のポリイミド粒子の2つの合成方法について報告する。

一般的に、粒子は単分散（粒度分布が狭い）のものが工業的に価値は高く、応用範囲も広い。ポリイミド粒子の開発においても単分散化や粒子径の制御について精力的に検討がなされている。粒子の調製方法は、大きく分けて原子や分子レベルから合成するビルドアップ法と、大きな固体を砕いて小さくするブレイクダウン法の2種類がある。ポリイミド粒子も同様にこれらの方法で調製できる。現在、主に取り組みされているポリイミド粒子の調製方法は、(1)反応時に粒子化させる化学合成的な方法、(2)ポリイミドを溶解した溶液を貧溶媒と混合することによって粒子を再沈殿させる方法、(3)塊状物を機械的に粉碎する方法、の3種類がある。(1)と(2)はビルドアップ法であり、(3)はブレイクダウン法の範疇となる。調製方法によって様々な形態、粒子径や粒度分布の粒子が得られる¹⁾。本報告では、「(1)反応時に粒子化させる化学合成的な方

(b)法によるポリイミド粒子の調製

ポリアミド酸粒子は原料である 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル ODA と BTDA の所定量を個別に反応溶媒に溶解した後、超音波照射下で双方を混合し 10 分間反応させて調製した。得られたポリアミド酸粒子は遠心分離法などによって分離し、反応溶媒を用いて繰り返し洗浄し精製した。次に、ポリアミド酸粒子をキシレン中に分散し、4 時間還流してポリイミド粒子を得た (Fig. 2)。なお、イミド化反応にともない副生成する水はキシレンとの共沸により反応系外の還流冷却器反応とフラスコとの間に取り付けたディーンスターク管でトラップし、キシレンはオーバーフローによりフラスコ中に戻した。

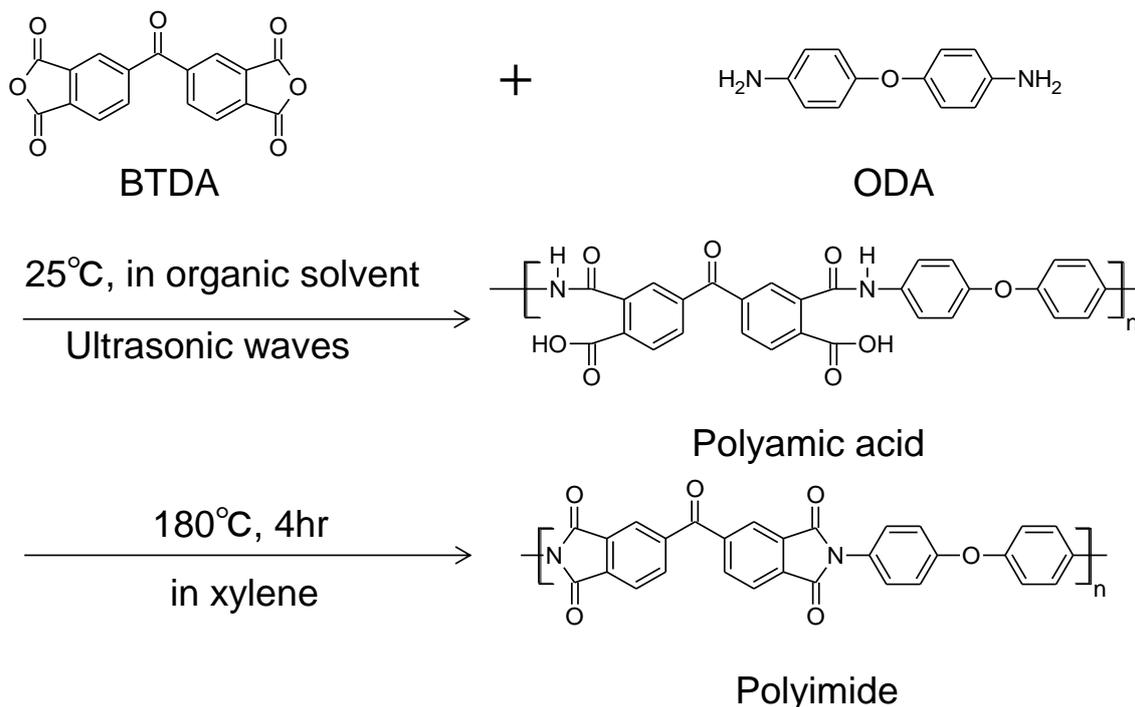


Fig.2 Reaction scheme for preparation procedure of polyamic acid particle and polyimide particle by (b) method.

結果と考察

(a)法による単分散で球状のポリイミド粒子の製造に関する検討

ポリイミド粒子の調製は、反応溶媒に溶解しているポリアミド酸を溶媒中で攪拌しながら加熱イミド化して不溶化したポリイミド粒子を沈殿生成させるものである。一般的に本法によって得られる粒子は球状か無定形状である。球状のポリイミド粒子が生成する調製条件においても最終的に得られる粒子は、合一や凝集を起し多分散になることが多い。これは球状の粒子生成過程の初期においては単分散で球状であるが、イミド化反応が進むにしたがって表面安定効果をもたらしている未反応のポリアミド酸の層が薄くなり、分散安定効果が失われるために、粒子形成の後半期において粒子間の合一や凝集が生じるためであると考えられる。したがって単分散球状のポリイミ

ド粒子は、球状粒子の生成過程の反応終期においても表面安定効果を維持することによって調製することができると考えられる。物性に影響を及ぼす可能性のある添加剤を用いずに、表面安定効果を付与する方法として、反応溶媒である非プロトン極性溶媒に相溶性の高いポリイミドと球状粒子を形成するポリイミドとの共重合体のポリイミド酸をイミド化させながら沈殿させて、反応終了時において溶媒との親和性の高い相溶性のポリイミドの分子鎖によってポリイミド粒子の表面に分散安定効果を発現させ、合一や凝集が生じない単分散球状粒子を形成させることを考えた。

この方法による分散安定効果がもたらされる理由を次のように考えた。一般的に、溶媒と相溶性ポリイミドの分子鎖は溶液中で安定なコンホメーションをとると考えられる。通常それはランダムコイルで、その広がりにはポリイミド分子鎖と溶媒との相互作用とポリイミド鎖の配置のエントロピーの兼ね合いで決まる。良溶媒中では大きく広がり、貧溶媒中では小さなコイルとなると考えられる。このランダムコイルのコンホメーションは、粒子表面の溶媒と相溶性のポリイミド分子鎖においても基本的には同様である。そこで、実際には粒子表面の分散安定層と粒子内部との明確な境界は無いと思われるが、Fig. 3 のようなモデルを考えた。相溶性のポリイミドの分子鎖が表面に存在するポリイミド粒子同士が接触した場合、接触部分では相溶性のポリイミド分子鎖の濃度が高くなり、さらに相溶性ポリイミドの分子鎖のコンホメーションに歪んで変化が起こる。しかし、その後に接触部分へ溶媒が侵入して浸透圧効果による反発力を生み出す。また、歪んだコンホメーションは元の安定な状態に戻ろうとして、粒子同士を引き離す反発力が働き、それぞれの粒子の合一や凝集を抑制されると考えられる。なお、この分散安定効果をもたらす層はポリイミドであるので最終的に得られるポリイミド粒子の物性を損なうことがない。上記の考えにしたがいポリイミド共重合体の粒子の調製を行った。これまで、TPE-Q と BTDA により球状の粒子は得られるが、反応の終期に合一や凝集により多分散粒子が生ずるあるいは微小な粒子が混在して生る混在する問題点があると報告されている³⁾。一方、BAPS-M と BTDA により得られるポリイミドは溶解性が高く、DMF 中で加熱イミド化しても生成物であるポリイミドは沈殿しない³⁾。したがって、Fig. 1 に示す反応機構は反応溶媒と相溶性の高い可

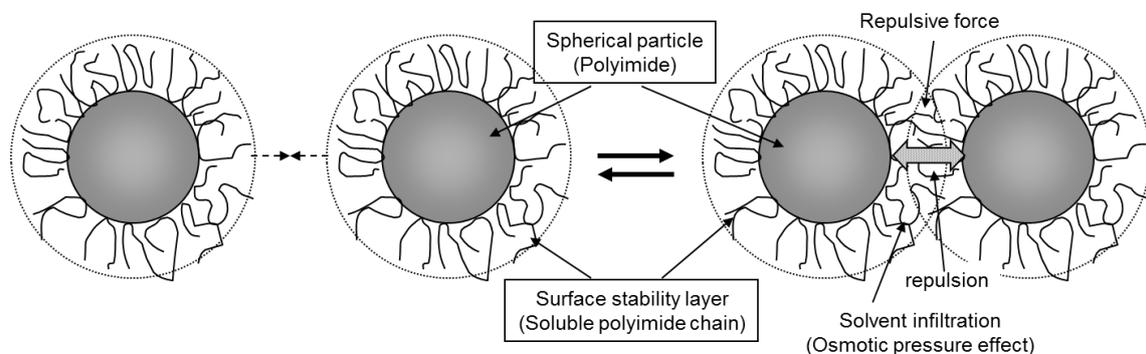


Fig.3 Image chart of dispersion stability of copolymerization spherical polyimide particles.

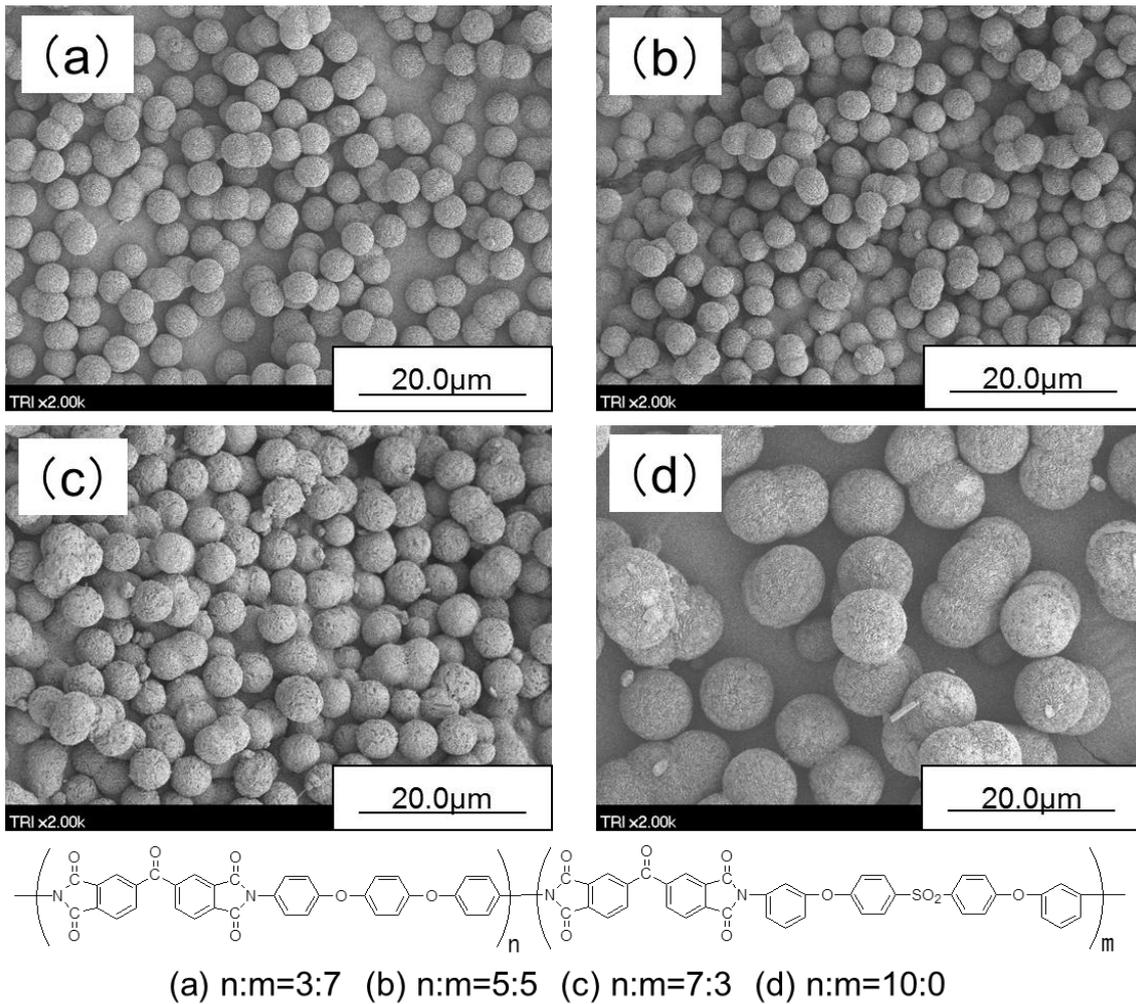


Fig.4 SEM images of copolymerization polyimide particles prepared in DMF by heating imidization.

溶性のポリイミドと球状粒子を形成する溶媒に非相溶のポリイミドとの共重合反応で、単分散で球状のものが得られる可能性が高いと考えられる。実際に調製したポリイミド粒子の走査型電子顕微鏡写真(SEM)画像を Fig. 4 に示す。この画像は原料のジアミンである BAPS-M と TPE-Q の比率を変えてテトラカルボン酸二無水物である BTDA と DMF 中で反応させたものであり反応比は Fig. 4 の図中に示したとおりである。(a)、(b)、(c)が共重合した粒子である。(a)と(b)は球状で非常に粒子径がそろっていることが分かる。(c)と(d)は球状であるが(a)、(b)と比べて合一粒子や微小粒子の比率が高くなっている。これは(a)と(b)の共重合比のバランスがよく、おそらく粒子の生成過程において粒子の核生成期と成長期との明確な分離と成長期における粒子間の凝集や合一の防止が適正になされているためと推察される。なお、これらの粒子の平均粒子径と変動係数は、それぞれ(a)3.88 µm、4.36%、(b)3.60 µm、4.54%、(c)4.62 µm、15.95%、(d)8.79 µm、13.48%であった。

(b)法によるポリアミド酸粒子およびポリイミド粒子の調製

ODA と BTDA のそれぞれの反応溶液(0.001 mol/50 ml)を室温で混合し、超音波照射(28 kHz)してポリアミド酸粒子を調製した。なお、反応溶媒にはアセトン、MEK、アセトフェノン、酢酸エチル、酢酸メチルを用いた。次に、この粒子をキシレン中に分散し、加熱イミド化してポリイミド粒子を得た。こうして得られたポリアミド酸粒子とポリイミド粒子の SEM 写真を Fig.5 に示す。左側がポリアミド酸粒子で右側がそれに対応するポリイミド粒子である。これらのポリアミド酸粒子およびポリイミド粒子は全て同じ化学構造(Fig. 2)であり、アミド化反応に用いた溶媒以外は全て同じ調製条件である。SEM 画像より計測したポリアミド酸およびポリイミド粒子の平均粒子径と変動係数を Table1 に示す。これより、全ての条件において粒子径が非常にそろっているが、アミド化反応に用いる溶媒によって得られた粒子径が異なる興味深い結果を示した。また、ポリアミド酸粒子の粒子径は、反応溶媒だけでなく、反応温度、超音波周波数、原料の濃度などの調製条件によって生成する粒子径がことなり、これらの条件を組み合わせることによって、粒子径を制御できることが分かった。

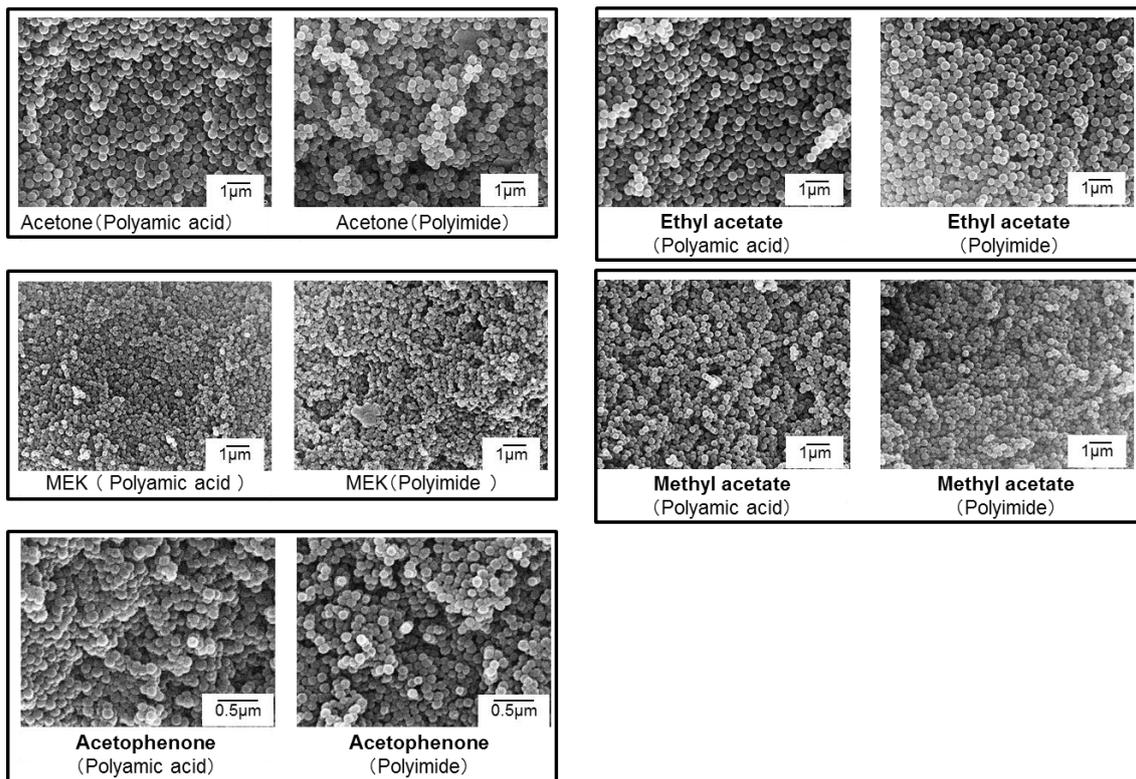


Fig.5 SEM images of polyamic acid particles and polyimide particles.
(Influence of reactive solvent)

まとめ

非プロトン極性溶媒に相溶性のポリイミドと非相溶性のポリイミドとの共重合体をイミド化させながら沈殿させることによって、単分散で球状ポリイミド粒子が得られ

Table 1. Mean particle size and coefficient of variation of polyamic acid particles.

	Mean particle size (nm)	Coefficient variation (%)
Acetone (Polyamic acid)	431	5.50
Acetone (Polyimide)	410	6.41
MEK (Polyamic acid)	204	6.88
MEK (Polyimide)	227	6.40
Acetophenone (Polyamic acid)	124	7.39
Acetophenone (Polyimide)	119	5.86
Methyl acetate (Polyamic acid)	427	3.38
Methyl acetate (Polyimide)	418	4.02
Ethyl acetate (Polyamic acid)	290	4.27
Ethyl acetate (Polyimide)	290	5.88

ることが分かった。溶媒に非相溶性で単独で球状の粒子を生成する構造のポリイミドと相溶性の構造のポリイミドとの共重合において、合一や凝集が低減され単分散で球状粒子を得ることができた。これは、粒子形成過程において、その粒子表面に相溶性のポリイミドの分子鎖が表面安定層を形成して分散安定効果をもたらすためであると考えられる。

次に、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を原料に用い、超音波照射しながら沈殿重合することによって、サブマイクロメートルのオーダーでポリアミド酸粒子を調製し、それを加熱イミド化することによって容易にポリイミド粒子を製造できることが分かった。ポリアミド酸粒子の粒子径は反応溶媒、超音波の周波数、反応温度および原料の濃度を変えることによって、変化することが分かった。また、ポリアミド酸粒子はイミド化しても粒子径および形態はほとんど変化しなかった。これらの特性を利用することによってポリイミド粒子の粒子径を制御できる可能性があると考えられる。

なお、これらのポリイミド粒子は成形加工が可能であるだけでなく、官能基を導入することによって機能性を付与することができる。また、多孔性シリカゲルやカーボンナノチューブなどの他の粒子との複合化も容易であり、新たな工業材料としての活用が期待できる。

文献

- 1) 浅尾 勝哉, 高分子, **57**, 617-620 (2008).
- 2) 浅尾 勝哉, 吉岡 弥生, 綿野 哲, 化学工学論文集, **38**, 39-44 (2012)
- 3) 浅尾 勝哉, ネットワークポリマー, **29**, 132-141 (2008)