

重合相変化により調製されるアラミド中空微粒子の生成機構

岡山大院環境 ○中山博文・山崎慎一・木村邦生 岡山大院自然 内田哲也

【要旨】

5-ヒドロキシイソフタル酸と *p*-フェニレンジアミンの高温直接脱水重縮合過程において液-液相分離を誘起させると、アラミドであるポリ(1,4-フェニレン-5-ヒドロキシイソフタルアミド)の中空微粒子が調製できることを見出し、報告してきた。本研究では、アラミド中空微粒子の生成機構を明らかにするために、架橋構造、脱離分子、ならびに主鎖骨格の剛直性が中空構造形成に与える影響を調べた。その結果、フェノール性水酸基と主鎖アミド結合とのアミド-エステル交換反応による架橋構造の形成、溶媒と不溶な脱離分子による安定バブルの形成、ならびに凝固温度の高い剛直な主鎖構造が中空構造形成に必要であることがわかった。

【緒言】

近年、内部に空孔を有する高分子中空微粒子は、化学安定性や吸着能などの球状微粒子特性だけでなく、軽量化や物質内包能、断熱性などの中空構造特性を兼ね備えており、高機能材料として医療、塗料、電子材料など様々な分野で用いられている。現在知られている高分子中空微粒子はビニル系ポリマーが中心であり、耐熱性や機械的強度に乏しいため、中空微粒子の高性能化が達成できれば、高温や放射線照射などの過酷環境でも使用できる新しい材料として、幅広い用途への展開が可能となる。高性能高分子である芳香族ポリイミドの中空微粒子が、可溶性前駆体であるポリアミド酸を用いて調製されている^{[1][2][3]}。しかし、多くの高性能高分子は、ポリイミドの様な可溶性前駆体を経由せず、また、その剛直構造から不溶不融性であることが多いことから中空微粒子の調製は困難であり、その報告例は殆どない。

当研究室では、縮合重合過程において相分離を誘起する重合相変化法を用いた高性能高分子の形態制御を行ってきた。そして、液-液相分離を利用することで、濃厚相液滴の形成と液滴内での重合の進行による固化によって球状微粒子が調製できることを見出している。この微粒子調製過程で、縮合反応により生じる脱離分子が液滴内で安定なガスバブルを形成すれば中空微粒子の調製が可能と考えられる。この考えに基づき、5-ヒドロキシイソフタル酸 (HIPA) と *p*-フェニレンジアミン (PPDA) の直接脱水重縮合によりポリ(1,4-フェニレン-5-ヒドロキシイソフタルアミド) (PPHIA) の中空微粒子が調製できることを見出し、報告した^[4]。得られた中空微粒子は、4 μm 程度の粒径で、表面にくぼみのある特異的な形態である(Fig.1)。液体窒素中で微粒子を凍結粉碎し、中空構造の直接観察を行ったところ、空孔率は 10 % 程度であった(Fig. 1)。この中空微粒子

は、N₂ 雰囲気下での 10 % 重量減少温度が 500°C を超えており、高耐熱性中空微粒子としての利用が期待できるとともに、新しい高性能高分子中空微粒子の調製法として注目される。特に、アミド-エステル交換反応 (scheme 1) による架橋構造形成、空孔源となる脱離分子の構造、ならびに高分子主鎖の剛直性が中空構造形成の重要な要因と推察されるが、その詳

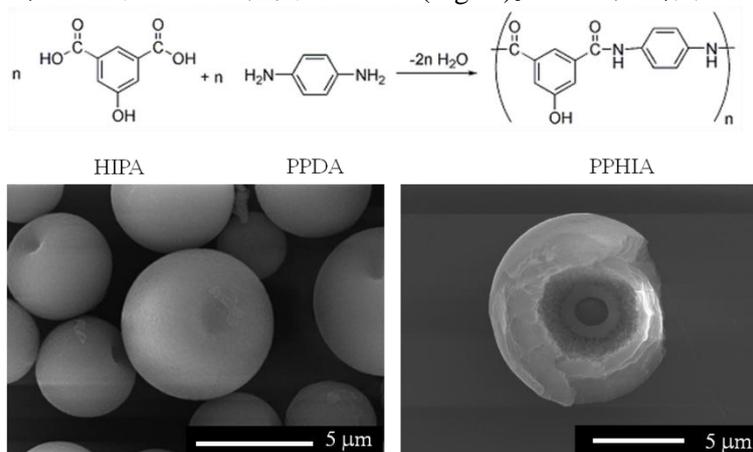


Fig. 1 Aramide hollow spheres (left) and a hollow sphere fractured in liquid nitrogen (right)

細は明らかになっていない。

そこで本研究では、新しい高性能高分子中空微粒子調製法の開発を目指し、PPHIA 中空微粒子の生成機構を検討した。

【実験】

モノマー：ジカルボン酸として、HIPA、5-ヒドロキシイソフタル酸ジメチル (DHIP)、ならびに 5-アミノイソフタル酸 (AIPA) を用いた。また、ジアミンとして PPDA、*m*-フェニレンジアミン (MPDA) ならびに *p*-ジアセトアミドベンゼン (PDAB) を用いた。

重合：ジカルボン酸をジベンジルトルエン混合物 (DBT) とともに重合管に入れ、微弱的な窒素気流下で 320°C まで昇温し、溶解させた。その後、等モル量のジアミンを添加し、溶液を攪拌した。モノマーが溶解したら攪拌を停止し、320°C を保ち、静置化で 24 時間重合を行った。

アルカリ加水分解による構造評価：秤量したポリマーを 1~5wt% KOH/メタノール溶液に加え、25°C あるいは 50°C で所定時間エッチング処理を行った。

分析：得られた生成物の形態は、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。生成物の構造は、フーリエ変換赤外線分光分析 (FT-IR) で分析した。架橋構造の形成度合いを表す指標として、エステル含有率 (Es) を IR のエステル C=O とアミド C=O のピーク強度比に基づき、下式によって算出した。

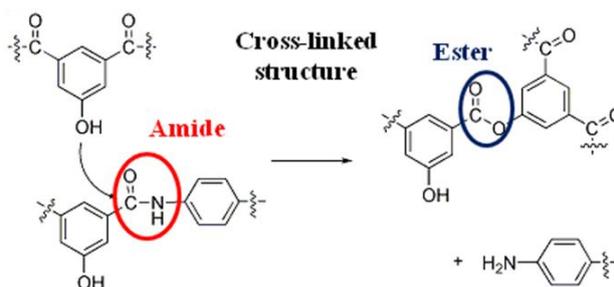
$$Es [\%] = \frac{I_{1730\text{cm}^{-1}}}{I_{1730\text{cm}^{-1}} + I_{1650\text{cm}^{-1}}} \times 100$$

$I_{1730\text{cm}^{-1}}$: エステル C=O 伸縮ピーク強度
 $I_{1650\text{cm}^{-1}}$: アミド C=O 伸縮ピーク強度

【結果・考察】

1. 架橋構造が中空構造形成に与える影響

中空微粒子の内部構造を評価するために、PPHIA 中空微粒子のアルカリエッチング処理を行った。その結果を形態観察結果と併せて Fig. 2 と 3 に示す。重量減少率変化より、加水分解が経時的に進行することが分かる。平均粒子径が重量減少に比べて大きく減少していないこと、ならびに形態観察の結果から、微粒子は内側からエッチングが進行していることが分かった。また、エステル結合の方がアミド結合より耐加水分解性は低いが、Es は時間が経過するに従って増大した。これらの結果より、微粒子表面にエステル結合による架橋部から成る密度の高いスキン層が存在していると推察できる。この架橋構造によるスキン層によって脱離分子がガスバブルとして閉じ込められ、中空構造が形成されたと考えられる。そこで、HIPA の代わりに AIPA を使い、アミド結合による架橋構造形成の影響を調べた。その結果、球状微粒子は得られたが中空構造は形成されなかった。アミド結合による架橋ではスキン層が形成されず、ガスバブルを閉じ込めることができなかったと考えられる。ガスバブルを閉じ込めるために、アミド-エステル交換反応で生じるエステル架橋部によって、微粒子表面でスキン層が形成されることが重要である。



Scheme 1 Formation of cross-linking structure by amide-ester exchange reaction

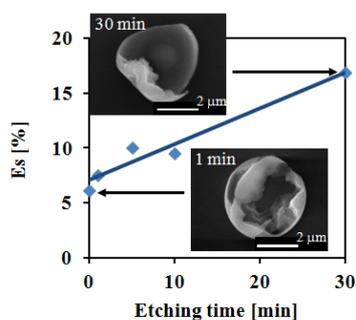


Fig. 2 Plots of Es values and morphology as a function of etching time

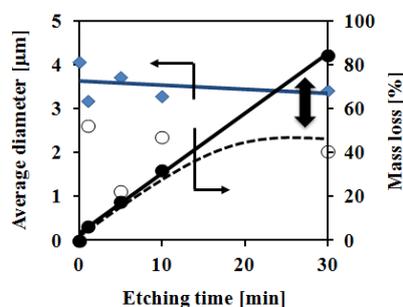


Fig. 3 Plots of diameter and mass loss of hollow spheres as a function of etching time: Measured value of mass loss (●) and calculated value from average diameter of mass loss (○)

2. 脱離分子が中空構造形成に与える影響

脱離分子の構造が中空構造形成に与える影響を調べるために、HIPA と PDAB からの脱酢酸重合と DHIP と PPDA からの脱メタノール重合で PPHIA の調製を行った。それぞれの重合系における脱離分子と溶媒との溶解性を溶解度パラメータにより評価した。その結果、酢酸が最も高く、メタノールは酢酸よりは低いが高水よりは高いことが分かった^[5]。SEM による形態観察の結果を Fig. 4 に示す。両重合系とも液-液相分離を経由した球状微粒子が得られ、IR 測定から PPHIA ならびに架橋によるエステル結合が形成していた。しかし、いずれの微粒子も中空構造は形成されなかった。そこで、PPHIA 微粒子の内部構造を評価するために、PPHIA 中空微粒子と同様にアルカリエッチング処理を行った。結果を Fig. 5 と 6 に示す。脱酢酸重合で得た微粒子は、形態観察から微粒子の表面からエッチングされていることがわかる。それに伴い Es が減少しているため、微粒子表面にエステル結合による架橋部が多く存在していることがわかる。脱メタノール重合で得た微粒子も、形態観察と Es 変化から、表面がエッチングされた時に Es が減少し、内側がエッチングされると Es が増加しているため、微粒子表面にエステル結合による架橋部が多く存在していると推察される。また、脱酢酸重合で得た微粒子は、平均粒径変化から計算される重量減少率と実測値の重量減少率の値がほぼ一致しているのに対し、脱メタノール重合で得た微粒子はその差が大きく、中空構造ではないが、微粒子内に疎密が存在していると示唆される。中空微粒子と同様、ガスバブルを閉じ込めるために必要なエステル架橋部が、微粒子表面に存在しているにもかかわらず中空構造が形成されていない。これは、溶媒と脱離分子の溶解性が高いと空孔源となるガスバブルが効率的に発生しないことが原因と考えられ、安定なガスバブルを形成させるためには、溶媒に溶けにくい脱離分子が必要である。

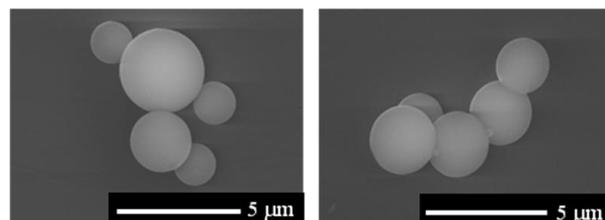
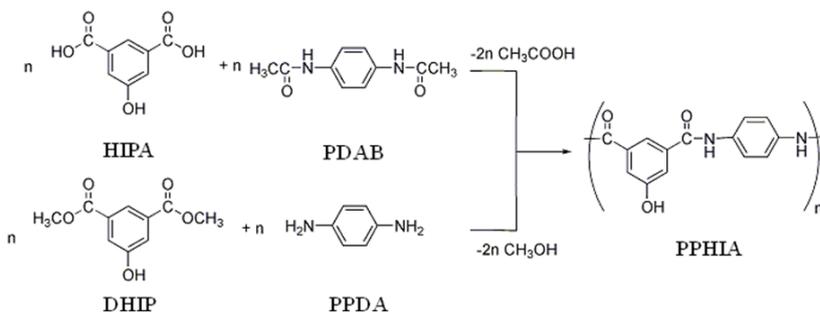


Fig. 4 PPHIA microsphere. Eliminated molecules are acetic acid (left) and methanol (right)

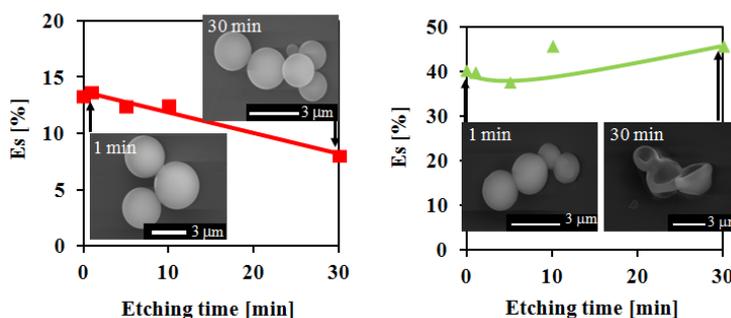


Fig. 5 Plots of Es values and morphology as a function of etching time. Eliminated molecules are acetic acid (left) and methanol (right)

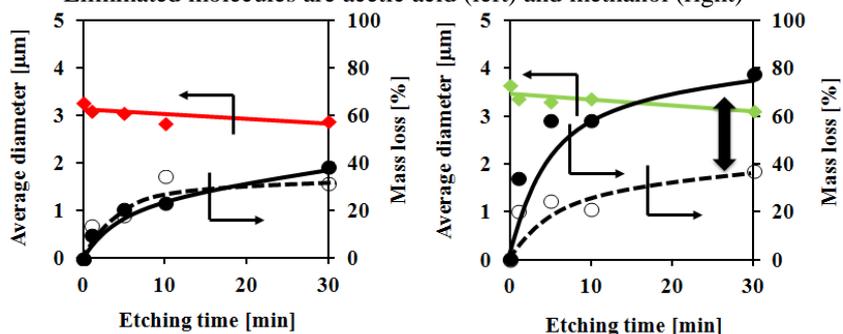
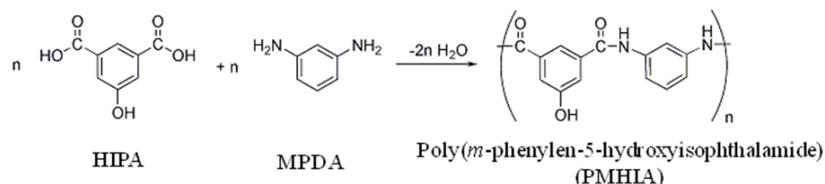


Fig. 6 Plots of diameter and mass loss of microspheres as a function of etching time: Measured value of mass loss (●) and calculated value from average diameter of mass loss (○). Eliminated molecules are acetic acid (left) and methanol (right)

3. 高分子鎖の剛直性が与える影響

剛直性の影響を検討するために、PPDA に比べて直線性と剛直性の劣る MPDA を用いて重合を行った。IR 測定より、PMHIA ならび



にエステルによる架橋構造が形成されていることが分かった。微粒子は生成したが、中空構造は形成されなかった(Fig. 7)。中空構造形成に必要である濃厚相液滴内でのガスバブルの安定な封じ込めが効果的に起こっていないと考えられる。そこで、微粒子表面の固化速度に着目した。液-液相分離を経由して生成した液滴は、希薄相からのオリゴマーの供給ならびに液滴同士の合一により成長する。液滴が固化した時点で合一は抑制されるために、微粒子数の変化は固化速度に依存する。粒子数の経時変化を Fig. 8 に示す。中空微粒子や内部に疎密のある脱メタノール重合で得られた微粒子は、重合初期からほとんど粒子数が変化しておらず、微粒子表面の固化が速いためにガスバブルを閉じ込めやすいことがわかる。これに対して、剛直性の低い PMHIA や脱酢酸微粒子は、重合初期に微粒子数の急激な減少が見られることから、微粒子表面の固化が遅いために効果的にガスバブルを閉じ込められず、中空構造が形成されないと考えられる。このように、剛直な構造であるほどオリゴマーの凝固温度が高くなるために微粒子表面の固化速度に差異が生じると理解できる。濃厚相液滴内で形成されたガスバブルを効果的に閉じ込めるためには、アミド-エステル交換反応による架橋構造の形成だけでなく、固化しやすい剛直な構造が必要であることがわかった。

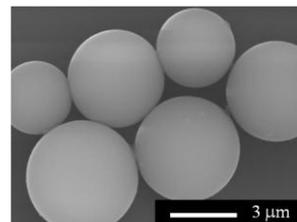


Fig. 7 PMHIA microspheres

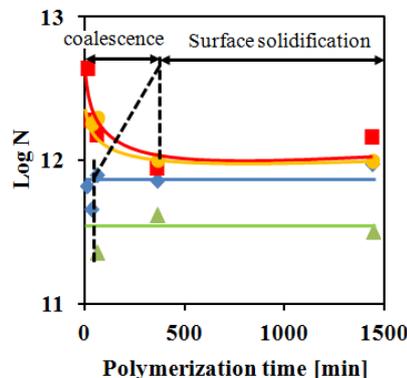


Fig. 8 Plots of the number of microspheres (N) as a function of polymerization time: (◆) water (PPHIA hollow spheres), (●) water (PMHIA), (■) acetic acid (PPHIA) and (▲) methanol (PPHIA)

【結論】

以上の結果より、重合初期における微粒子の固化に加え、溶媒と溶解性の低い脱離水分子を空孔源として中空構造が形成されることを明らかにした (Fig. 9)。

【参考文献】

[1] H. Kasai, H. Mitsui, G. Zhao, T. Ishizaka, M. Suzuki, H. Oikawa, H. Nakanishi, *Chem. Lett.*, **37**, 1056 (2008) [2] J.Liu, Y.yan, Z.Chen, Y. Gu, X. Liu, *Chem.Lett.* **39**, 1194 (2010) [3] S.Watanabe, K. Ueno, K.Kudoh, M.Murata, Y.Masuda, *Macromol.*, **21**, 1323 (2000) [4] Y. Fujitsu, H. Nakayama, T. Uchida, S. Yamazaki, K. Kimura, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **51**, 780 (2013). [5] R. F. Fedors, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 147 (1974)

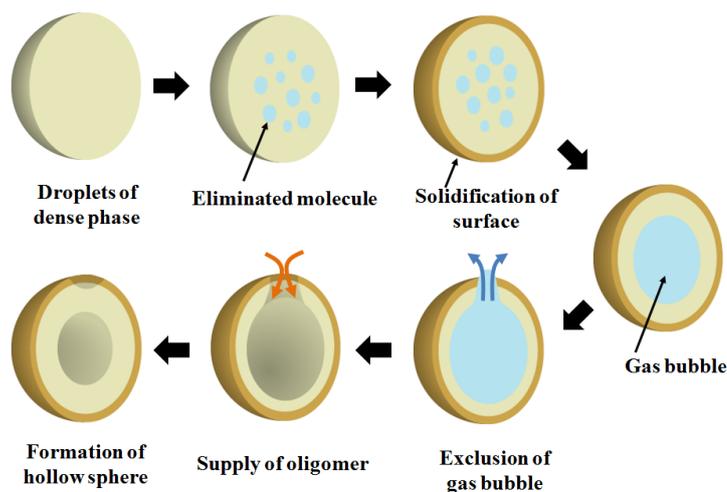


Fig. 9 Formation mechanism of PPHIA hollow spheres