

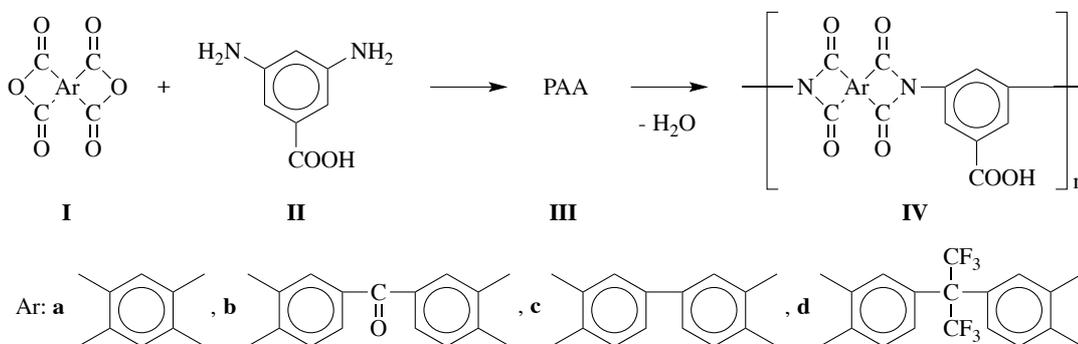
# カルボキシル基を有するポリイミド微粒子上への ヒドロキシアパタイトの積層

神奈川工大工 ○鈴木乃智・三枝康男

**Abstract:** Hydroxyapatite coating on the polyimide particles bearing carboxyl groups in simulated body fluid was examined. Polyamic acid particles containing carboxyl groups were synthesized from pyromellitic dianhydride or 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride and 3,5-diaminobenzoic acid through precipitation polymerization in acetone using supersonic waves. The polyamic acid particles successfully converted to polyimide ones by heat-treating those in refluxing dodecane. SEM demonstrated that the shape of these particles was a sphere and their particle sizes were *ca.* 800 nm. The polyimide particles were immersed into simulated body fluid to form hydroxyapatite deposits thereon.

## 1. 緒言

ポリイミド (PI) は、耐熱性、機械強度、電気絶縁性、耐薬品性、耐放射線性や難燃性などでいずれも最高水準の特性を有する高性能高分子である。PI はその特異な合成法から主にフィルムとして供給されているが、サブミクロンからミクロンサイズの微粒粒子状 PI を調製する方法が開発されている。<sup>1-6)</sup> その微細な特徴を活かして新しい機能性材料としての用途展開が期待されている。<sup>7)</sup> 一方、生物が作り出す鉱物をバイオミネラル、その作用をバイオミネラルゼーションといい、この生物反応を模倣して、プロトン解離性の官能基を持ったポリマーをヒトの細胞外体液の組成を真似た疑似体液 (SBF) に浸漬させることによってヒドロキシアパタイト (HAp) /ポリマー複合体を作製する方法が開発されている。<sup>8)</sup> HAp の重要な特性の一つに物質吸着性があり、この手法で作製した複合体では、サブミクロンオーダーの HAp 微粒粒子が高分子表面に積層して固定されることから、この特性を活かす目的にはたいへん都合がよい。本研究では、超音波照射下での沈殿重合によりカルボキシル基を有する PI 微粒粒子を調製し、次いでこの微粒子上にバイオミネラルゼーション法を利用して HAp 微粒粒子を積層させて複合化させた。



## 2. 実験

一般的操作として、テトラカルボン酸二無水物 (I) と 3,5-ジアミノ安息香酸 (II) の各 1 mmol をそれぞれ 50 mL のアセトンに溶解させた。両液を混合し、室温で 10 分間超音波照射した後、30 分間静置した。この過程でポリアミド酸 (III、PAA) が析出し懸濁したので、これを遠心分離し、アセトンで洗浄する操作を繰り返して精製した。この PAA を多量のドデカンに分散させ、これを沸点まで加熱して生成した水を共沸留去しながら 24-48 時間還流を続けた。得られた PI (IV) を 36.5°C に調整した SBF に 1-7 日間浸漬させて HAp を積層させた。PI の形状と寸法は SEM で観察して求めた。PI 表面の積層物の元素組成分析は EDX で行った。PAA から PI への転化は TG を測定して検討した。

## 3. 結果と考察

沈殿重合法によって PAA 微粒粒子を調製するには、両モノマー I と II に対して良溶媒であり、且つ生成する PAA III に対して貧溶媒となる溶媒が必要である。ここではアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノンと酢酸エチルを選び、まず各モノマーの溶解度を調べてみた。Ic を除く酸二無水物はいずれの溶媒にも 1 mmol/50

mL の濃度で溶解したが、**II** の溶解性は低く、この濃度で溶解させた溶媒はアセトンだけであった。このアセトンを溶媒に用いることにより、**Ia**、**Ib** から PAA **IIIa**、**IIIb** を 50-60% の収率で得ることができた。この両反応では、各モノマー濃度を 2 mmol/50 mL と高くしても、また逆に 1 mmol/100 mL と低くしても、PAA の収率に差は認められなかった。尚、**Id** からは **IIIId** が析出しなかった。このようにして得られた PAA **IIIb** を多量のドデカン(沸点 216°C)、キシレン(同 135°C) およびトルエン(同 112°C) にそれぞれ分散させ、24-48 時間還流し脱水させてそのイミド化を試みた。還流処理した試料を TG 測定したところ、200°C での重量減少率は用いた溶媒がドデカン、キシレン、トルエンであるものの順に 0.1、3、4% であった。このことは、ドデカン中での還流によりイミド化がほぼ完結したことを示している。これに対して、沸点の低いキシレンやトルエン中ではイミド化があまり進行していないことも判明した。ドデカン中で還流した試料では 500°C での重量残存率が 98% で、PI を微粒子化しても、またカルボキシル基を導入しても、高い耐熱性は損なわれないことも明らかとなった。PI **IVb** および同様にイミド化した **IVa** を SEM 観察すると、どちらも 0.8 ミクロン前後の粒径の揃った球形粒子であることが確認できた。SBF に浸漬させた **IVb** の SEM 写真を Fig. 1 に示す。

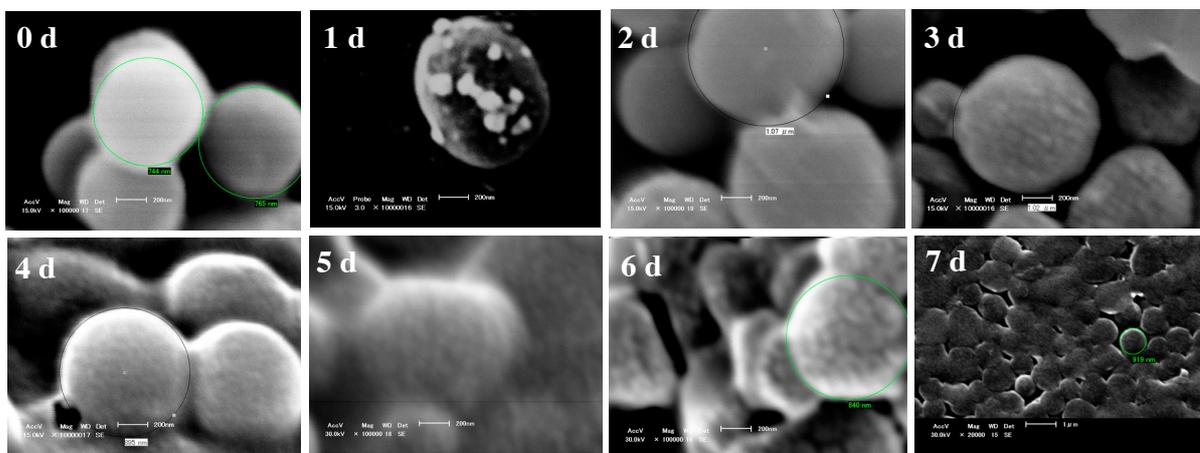


Fig. 1 SEM images of carboxyl group-containing polyimide **IVb** particles soaked into SBF for 0-7 d at 36.5°C.

浸漬させることにより、平滑であった粒子表面に積層物が付着し、凹凸が見られるようになった。この積層物は経時的に増え、4日目以降では粒子間にも堆積していく様子が見え、はっきりと見て取れた。これらの粒子について、EDX 分析により Ca/P 元素の組成比を求めた。浸漬3日目までの試料ではその値は概ね 6/3 で、HAp ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) の理論値である 5/3 とほぼ一致した。浸漬時間がこれより長くなると Ca 組成が多くなり、HAp 以外の不純物も堆積することが示唆された。

#### 4. 結論

- ・ 無水ピロメリット酸および 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と 3,5-ジアミノ安息香酸から、アセトンを溶媒に用いた超音波照射下での沈殿重合により、側鎖にカルボキシル基を有するポリアミド酸微粒子を 50-60% の収率で得ることができた。
- ・ これにドデカンを加えて還流するとほぼ完全にイミド化し、0.8 ミクロン前後の粒径の揃ったポリイミド微粒子へ転化することができた。
- ・ これを疑似液体に浸漬させるとポリイミド表面にヒドロキシアパタイトが積層し、ヒドロキシアパタイト/ポリイミド複合体微粒子を形成した。

#### 5. 参考文献

- 1) T. Lin *et al.*, *Polymer*, **34**, 772 (1993).
- 2) Z. Chai *et al.*, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**, 159 (2003).
- 3) J. Y. Xiong *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5733 (2004).
- 4) Y. Nagata *et al.*, *Polym. J.*, **28**, 980 (1996).
- 5) F. Basset *et al.*, *Polym. Adv. Technol.*, **9**, 202 (1998).
- 6) 浅尾勝哉 他, 高分子論文集, **57**, 271 (2000).
- 7) 浅尾勝哉, 高分子, **57**, 617 (2008).
- 8) 小長谷重次, 化学工業, **2008**, 43.