

小角 X 線散乱によるポリイミド微粒子形成過程の観察

(東工大物質理工) ○樽谷 仁志・難波江 裕太・早川 晃鏡

【要旨】

本研究では、沈殿重合法を用いることでポリイミドの前駆体であるポリアミド酸微粒子を作製し、粒子系および粒子系分布の評価を行なった。分散剤濃度の異なる数種類のポリアミド酸微粒子の懸濁液に対して、小角 X 線散乱 (SAXS)測定を行なった。得られた SAXS プロファイルのカーブフィッティングによって求めた粒子径と粒子径分布が、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)観察の結果とよく一致した。これはポリアミド酸分散液中で形成された微粒子が、蒸発乾固を経て形状を維持していることを示唆している。

1. 緒言

耐熱性高分子の全芳香族ポリイミドは、熱的・化学的な安定性に加え、機械的強靱性や電気絶縁性などの多様な性質に優れた高分子材料として古くから知られている。このように優れた特性を示すポリイミドを微粒子状に成形し、構造や形状を精密に制御することが可能となれば、微粒子の用途展開が格段に広がるに留まらず、ポリイミドの新たな機能開拓も可能となる。我々の研究グループでは最近、沈殿重合法によるポリイミド合成において粒子系 50 nm 程度のポリイミド微粒子の作製に成功した^[1,2]。しかしながら、これまで電子顕微鏡のような視覚的な評価方法に限られており、沈殿重合中の微粒子を詳細に観察することが困難であった。

そこで本研究では、新たな評価方法として小角 X 線散乱 (SAXS)法に着目した。SAXS 法を用いることで重合過程における粒子の形状や凝集挙動を追求し明らかにすることができる (Figure 1)。異なる分散剤濃度で作製した数種類のポリアミド酸懸濁液に対して SAXS 測定および FE-SEM 観察を行い、それぞれを比較することで微粒子の粒子系および粒子系分布の評価を行なった。

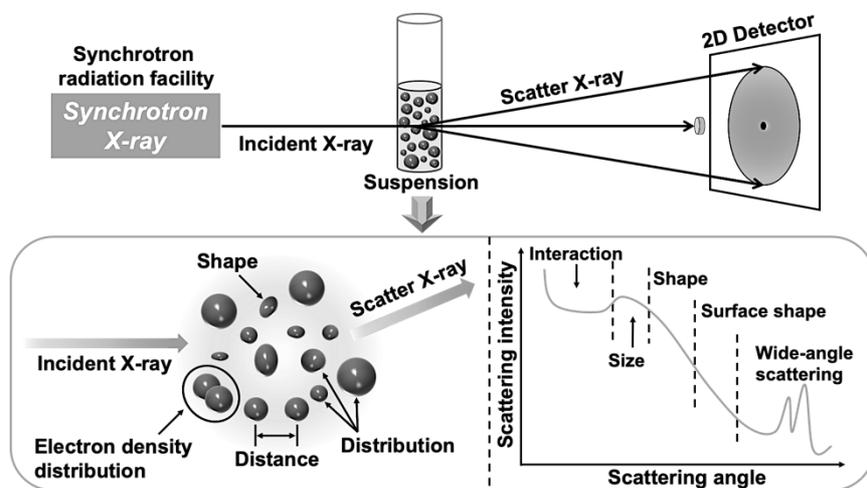
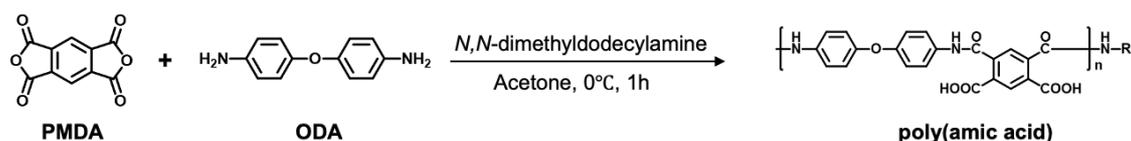


Figure 1. Schematic of SAXS for a suspension.

2. 実験

2.1. PI-ODA-(x)の合成

目的とするポリアミド酸微粒子の合成スキームを示す (Scheme 1). ピロメリット酸二無水物 (PMDA, 1 mmol)と分散剤である *N,N*-ジメチルドデシルアミン (x mol/L)のアセトン溶液 (50 ml), 4,4'-オキシジアニリン (ODA, 1 mmol)のアセトン溶液 (50 ml)をそれぞれ氷浴中で 20 分間攪拌を行うことで調製し, その後, PMDA アセトン溶液に対して ODA アセトン溶液を一気に加えて, 氷浴中で 1 時間攪拌することでポリアミド酸の合成を行なった. 分散剤はポリアミド酸と溶媒間の界面安定化に寄与し, ポリマーの沈殿による微粒子形成を促進する. 得られた懸濁液を SAXS 測定, 懸濁液を蒸発乾固させることで得られる粉末状のポリアミド酸を FE-SEM 観察によってそれぞれ評価した.



Scheme 1. Synthesis of poly(amic acid).

2.2. 散乱モデル式

一様な散乱能密度 $\rho(\mathbf{r}) = \rho_s$ を持った半径 R_s の球状散乱体が, 一様な散乱能密度 (または電子密度) $\rho(\mathbf{r}) = \rho_m$ の媒体中に存在するときの散乱強度 $I_c(q)$ は構造振幅 $F_s(q)$ および散乱ベクトル q を用いて式 (1)のように表される. ここで構造振幅 $F_s(q)$ は, 球の体積 V_s を用いて式 (2)で表される.

$$I_c(q) = |F_s(q)|^2 \quad (1)$$

$$F_s(q) = V_s(\rho_s - \rho_m) \frac{3}{(qR_s)^3} \{\sin(qR_s) - qR_s \cos(qR_s)\} \quad (2)$$

さらに, 粒子系分布がガウス分布に従うと仮定すると, 粒子からの散乱強度 $I_c(q)$ は構造振幅 $F_s(q)$ および式 (3)のガウス関数 $P(R)$ を用いて式 (4)で表される. ここで k' は規格化定数, σ_{R_s} は粒子半径 R_s の標準偏差である.

$$P(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\sigma_{R_s})^2}} \exp\left\{-\frac{(R - R_s)^2}{2(\sigma_{R_s})^2}\right\} \quad (3)$$

$$I_c(q) = k' \int_0^\infty P(R) \{F_s(q)\}^2 dR \quad (4)$$

本研究では, 化学構造から概算して求めたポリアミド酸とアセトンの電子密度をそれぞれ ρ_s , ρ_m とし, SAXS から得られる散乱プロファイルに対してモデル式によるフィッティングシミュレーションを行なった^[3].

3. 結果と考察

異なる分散剤濃度で作製した数種類のポリアミド酸に対して FE-SEM 観察および SAXS 測定を行った。Figure 2 に得られた FE-SEM 像を示す。分散剤濃度によって粒子系は大きく異なり、分散剤を 0.185 mol/L 使用して作製したポリアミド酸微粒子の半径が 55 nm 程度の極小値を示した。また、分散剤を 0.37 mol/L 以上使用して作製したポリアミド酸微粒子は、球状の微粒子は観察されるものの形が崩れているものや癒着しているものが目立った。一方で、分散剤を 0.75 mol/L 以上使用して作製した系では微粒子が観察されないことから、過剰の分散剤添加はポリアミド酸微粒子を作製するのに適していないことが示唆された。

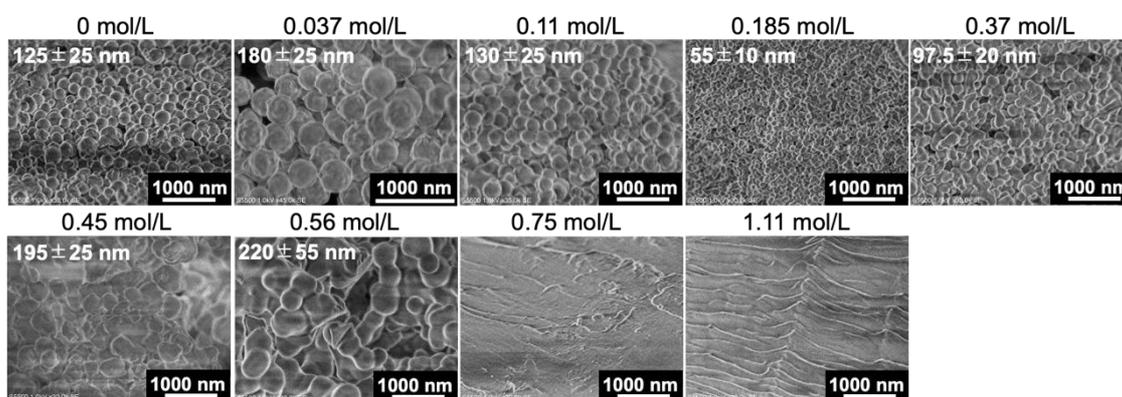


Figure 2. SEM images of PI-ODA-(x)

また、SAXS 測定では、得られた散乱プロファイルにおいて log-log プロットおよび Guinier プロットに基づく微粒子形状評価を行った結果、全ての条件で得られたポリアミド酸微粒子が、球状粒子であることが示唆された。局所情報が得られる FE-SEM 観察と異なり、SAXS 測定は試料全体の平均情報を反映しており、ポリアミド酸懸濁液中の微粒子が全体的に球状であることが示唆された。Figure 3 に孤立粒子の球散乱体モデルによるフィッティングシミュレーションの結果を示す。全ての条件において、SAXS から得られた散乱プロファイルと、粒子径分布を考慮した球散乱体モデル式によるフィッティング曲線がよく一致した。また、フィッティングによって得られた粒子径および標準偏差は FE-SEM 観察から得られた値とよく一致した。これは懸濁液中でポリアミド酸微粒子が極端に膨潤することなく分散していることを示唆している。小角領域に誤差がある原因として、ポリアミド酸懸濁液中の微粒子同士に生じる粒子間相互作用が考えられる。Figure 4 に FE-SEM 観察および SAXS 測定で得られた粒子径を、分散剤の濃度に対してプロットした。ポリアミド酸の粒子径は、分散剤濃度が 0.185 mol/L において極小値をとり、極端に高濃度や低濃度の分散剤を使用した際には、粒子径が増大することが明らかとなった。

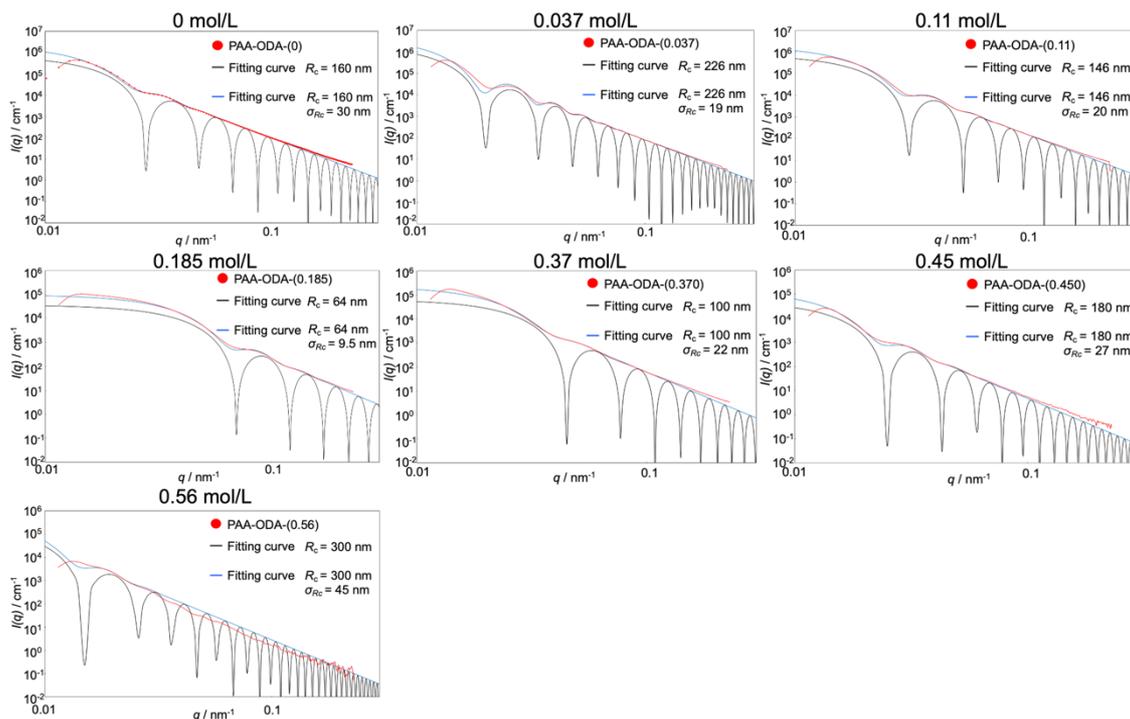


Figure 3. SAXS line profile and fitting simulation results of PI-ODA(x).

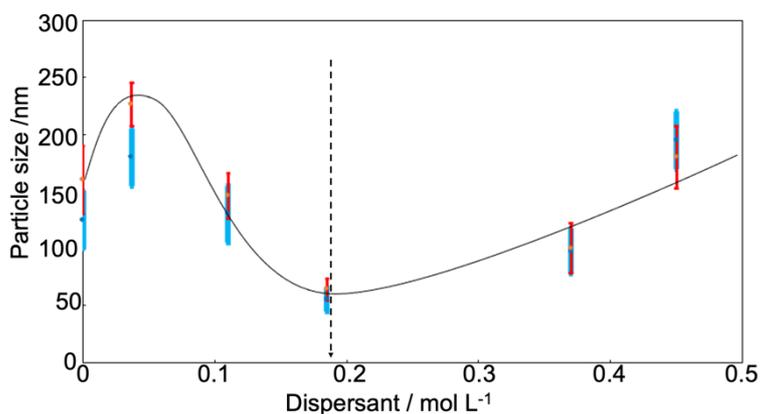


Figure 4. Correlation between dispersant and particle size.

4. 結論

沈殿重合法において分散剤を用いることで、粒子系の異なるポリアミド酸微粒子の作製に成功した。分散剤添加量が 0.185 mol/L の時に、ポリアミド酸微粒子の粒子系が極小値を示すことが明らかとなった。また、孤立粒子散乱モデルのフィッティング結果は FE-SEM 観察の結果とよく一致しており、SAXS によるポリイミド微粒子の粒子系評価が可能であることを明らかにした。

5. 参考文献

- [1] Nabae et al. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 23276.
- [2] Hori et al. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2020**, *33*, 327-332.
- [3] Akiba et al. *Langmuir* **2010**, *26*, 7544-7551.