# 分散剤を用いた沈殿重合法に基づくポリイミド微粒子の調製

# および小角 X 線散乱解析

(東工大物質理工1 大阪工大院工2) 〇榑谷 仁志1・平井 智康2・難波江 裕太1・早川 晃鏡1

#### 【要旨】

本研究では、沈殿重合法を用いることでポリイミド微粒子を作製し、粒径および粒径分布 の評価を行なった。モノマー濃度などの条件検討を行なうことで、粒径を 20 nm 程度に制御 したポリイミド微粒子の作製に成功した。さらに、ポリアミド酸の懸濁液に対して行なった 小角 X 線散乱 (SAXS)測定では、得られた SAXS プロファイルのカーブフィッティングによ って求めた粒径および粒径分布が、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

次世代のエネルギー変換システムとして注目されている燃料電池は、電極触媒に多量の自 金が使用されており、低コスト化に向けて鉄・炭素・窒素からなる白金代替材料が注目され ている。これまでに、熱的・化学的な安定性に加え、機械的強靭性や電気絶縁性などの多様 な特性を有するポリイミド微粒子が、窒素ドープカーボンの前駆体として有用であることが 明らかにされている<sup>1</sup>。さらに、沈殿重合によってポリイミド微粒子の粒径を 50-60 nm 程度 に制御することで、非常に高活性な触媒の作製に成功している<sup>2</sup>。しかしながら、50 nm 以下 のポリイミド微粒子の作製例は報告されておらず、その条件検討も行われていない。本研究 では、pyromellitic dianhydride (PMDA)と 4,4'-oxydianiline (ODA)から作製されるポリイミド微 粒子 (PMDA-ODA)について、モノマー濃度、分散剤濃度がポリイミド微粒子の粒子径に及ぼ す影響を調べた。架橋構造の導入による効果を調べるために PMDA と 1,3,5-tris(4aminophenyl)benzene (TAPB)から作製されるポリイミド微粒子 (PMDA-TAPB)の合成も同様に 検討した。さらに、従来の電子顕微鏡観察とは異なる新たな粒径評価として、より詳細を得 ることが可能となる SAXS を用いた解析を行った (Figure 1)。



Figure 1. Schematic of SAXS for a suspension.

#### 2. 実験

2.1. ポリイミド微粒子の合成

目的とするポリイミド微粒子の合成スキームを示す (Scheme 1)。 PMDA と分散剤である N,N-dimethyldodecylamine の Acetone 溶液 (50 ml)、ODA もしくは TAPB の Acetone 溶液 (50 ml)をそれぞれ氷浴中で 20 分間攪拌を行うことで沈殿重合を行なった。 モノマーのモル比は PMDA:ODA=1:1、PMDA:TAPB=1:1.5 とした。その後、PMDA アセトン溶液に対して、ODA もしくは TAPB 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。得られたポリアミド酸に対して 240℃で 16 時間加熱処理を行うことで、 目的とする PMDA-ODA と PMDA-TAPB を調製した。 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。得られたポリアミド酸の懸 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と加熱処 理後のポリイミドを FE-SEM 観察によって評価した。



Scheme 1. Synthesis of polyimide.

2.2. 散乱モデル式

ー様な散乱能密度  $\rho(\mathbf{r}) = \rho_s \varepsilon$ 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  $q \varepsilon$ 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  $V_s \varepsilon$ 用いて式 (2) で表される。

$$I_c(q) = |F_s(q)|^2 \tag{1}$$

$$F_{s}(q) = V_{s}(\rho_{s} - \rho_{m}) \frac{3}{(qR_{s})^{3}} \{\sin(qR_{s}) - qR_{s}\cos(qR_{s})\}$$
(2)

さらに、粒子径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,  $\sigma_{R_s}$  は粒子半径  $R_s$ の標準偏差である。

$$P(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\sigma_{R_s})^2}} exp\left\{-\frac{(R-R_s)^2}{2(\sigma_{R_s})^2}\right\}$$
(3)  
$$I_c(q) = k' \int_0^\infty P(R) \{F_s(q)\}^2 dR$$
(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  $\rho_s$ ,  $\rho_m$  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<sup>3</sup>。

### 日本ポリイミド・芳香族系高分子会議

3. 結果と考察

異なるモノマー濃度で作製した数種類のポリイミドに対して FE-SEM 観察を行なった。 Figure 2 に PMDA-ODA および PMDA-TAPB における粒径のモノマー濃度依存性と得られた FE-SEM 像を示す。PMDA-ODA と PMDA-TAPB のどちらも分散剤の有無に限らず全ての条件 で球状微粒子を形成した。中でも PMDA-TAPB における分散剤を使用かつモノマー濃度が薄 い二つの条件下では、粒径が 20-30 nm の球状微粒子が観察された。分散剤を使用した系は直 線状に粒径が変化したのに対し、分散剤を使用していない系では U 字に粒径が変化した。分 散剤存在下では、生成したポリアミド酸を核としたミセル構造を形成することで溶媒/ポリマ ー界面が安定化される為、分散剤/モノマー比によって直線状に粒径が変化したと考えられる。 、分散剤を使用しない系での粒径変化はポリマーの溶解性に起因していると考えられる。 、次酸重合ではポリマーが沈殿した時点で反応は終了しており、それ以降は粒径に変化は生じ ない。モノマー濃度が低い状態だと、生成するポリマーの濃度も低くなり、沈殿するまでに 長いポリマー鎖が溶媒に溶解しやすくなる。一方で、モノマー濃度が高い状態だと、ポリマ ー鎖が沈殿する前に急速に成長し、過飽和のような状態で凝集することで比較的大きな粒子 になったと考えられる<sup>4</sup>。



Figure 2. (a) Monomer concentration dependency of PMDA-ODA and PMDA-TAPB (b) FE-SEM images of PMDA-TAPB with dispersant.

次に、異なる分散剤濃度で作製した数種類の PMDA-ODA に対して FE-SEM 観察および SAXS 測定を行った。Figure 3 に異なる分散剤濃度で調製した PMDA-ODA の FE-SEM 像とフ ィッティングシミュレーションの結果を示す。分散剤濃度によって粒径は大きく異なり、分 散剤を 0.185×10<sup>2</sup> 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 0.37×10<sup>-2</sup> mol/L および 0.45×10<sup>-2</sup> mol/L 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粒子が 目立ち、それ以上の濃度では粒子が凝集することでフィルム状のポリイミドが観察された。

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 プロットに基づくグラフの傾きを用いた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微粒子であることが示唆された。局所情報が得られる FE-SEM 観察とは異なり、SAXS 測定で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を示している。また、粒径分布を考慮した孤立粒子の 球状散乱体モデル式を用いたフィッティングシミュレーションでは、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フィッティング曲線がよく一致した。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

てプロットした図を 示す。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。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。

#### 4. 結論

 沈殿重合法において分散
剤を使用かつモノマー濃度
を下げることで、PMDA-TAPBの粒径を 20 nm 程度
に制御した。また、全体的
に PMDA-TAPB が PMDA-



Figure 3. FE-SEM images and fitting simulation results of PMDA-ODA-(x), where x represents the molar concentration of disparsant ( $x \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>).



ODA よりも小粒径になったことから、架橋構造による界面安定化が粒径制御に関与している ことが示唆された。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.
- [4] Kuretani et al. J. Photopolym. Sci. Technol. 2022, 35, 271-276.

#### [謝辞]

SAXS 測定は SPring-8 BL40B2 (2020A0754、2020A0627、2021A1012、2021B1014)で行った。 FE-SEM 測定は、文部科学省の先端研究基盤共用促進事業 (JPMXS0420900521)の支援を受け て実施した。本研究は科研費 (21K04828)および新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)の委託費を利用して実施した。本研究の一部は JST 科学技術イノベーション創出に向 けた大学フェローシップ創設事業 JPMJFS2112 の支援を受けた。