

沈殿重合によるマルチブロックポリイミド微粒子の合成

(東京科学大学・物質理工) [○]小野田萌, 陳 宇茜, 畠山歆, 早川晃鏡, 難波江裕太

【要旨】

これまで、スチレン系ブロック共重合体による様々なナノ構造の形成は広く研究されてきた。一方、主鎖に π 共役構造や芳香環などの剛直なユニットを含むポリマーは、逐次重合で合成されるため、分子量制御が困難である。したがって、ナノ構造の制御も困難である。本研究では、マルチブロックポリイミドの沈殿重合により、ナノ構造を内包したポリイミド微粒子の創生を目指した。

【緒言】

現在、プロトン交換膜燃料電池のさらなる普及を妨げている要因の一つである白金触媒に対し、より高耐久・高活性な触媒の開発が求められている。特に、カソード側の電極触媒効率を向上させるために、多くの研究が行われている¹。近年、多孔質カーボン担体の有用性が注目されており、その方法の一つとして、メソポーラスカーボンを触媒担体として利用する手法が採用されている。従来は、自己組織化したブロック共重合体を鋳型として用いることで、ポリイミド前駆体およびメソポーラスカーボンの作製が行われていた²。沈殿重合を用いることで、炭素粒子の前駆体となるポリイミド粒子の作製に成功した³。本研究では、沈殿重合により作製したポリイミド前駆体から炭素粒子への形態変化とメソ細孔構造における自己組織化高次構造を同時に制御することを目的としている。

近年、高次構造に自己組織化する粒子の一例として、フラワーライク粒子 (FLPs) と呼ばれる高分子由来の粒子が報告されている。例えば、ポリイミドがソルボサーマル法により FLPs を形成することが報告されている⁴。また、他の研究では、FLPs の形成には高分子の結晶構造が関係していることも示されている⁵⁻⁷。

ブロック共重合体 (BCP) は、化学的に異なる 2 種類以上のポリマーブロックが共有結合された構造である。soft-soft 型ジブロック共重合体の場合、熱力学的に非混和なブロックにより、BCP は自発的にミクロ相分離構造を形成する。soft-soft 型 BCP に比べて、hard ブロックを含む BCP の研究はまだ始まったばかりである。そのため、hard ポリマーと soft ポリマーを組み合わせることで、両者の相互作用に起因して、従来の soft-soft 型とは異なる新しい自己組織化の挙動が得られる。hard 鎖が有する異方性は、ブロック間に異方的な相互作用を誘起し、液晶配向構造の形成をもたらす可能性がある⁸。

本研究では、hard セグメントと soft セグメントから構成されるジアミン、bis(4-aminophenyl) 4,4'-(dodecane-1,12-diylbis(oxy))dibenzoate (DA-6) を設計・合成した。得られた DA-6 と無水ピロメリット酸 (PMDA) との沈殿重合を行うことで、hard-soft 型マルチブロックポリアミド酸 (PAA) 粒子を合成した。得られた PAA 粒子を熱イミド化および炭素化することで、脂肪族セグメントが分解され、メソポーラスカーボン粒子が形成された。

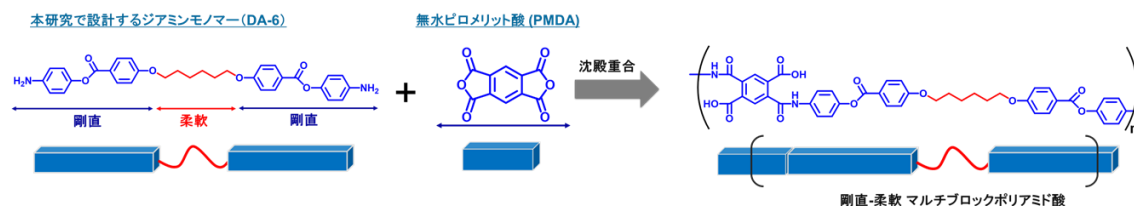
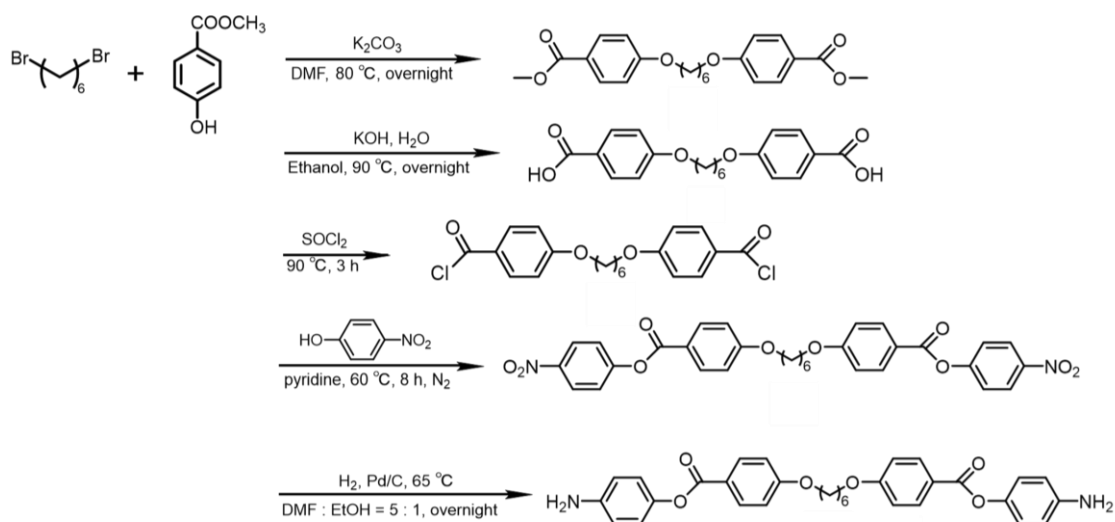


Fig 1. Research overview.

【実験】

DA-6 は Scheme 1. に示すように 5 つのステップを経て合成された.



Scheme 2. Synthetic scheme of DA-6.

DA-6 の ^1H NMR スペクトルの結果を示す. DA-6 の全体の収率は 52 %であった.

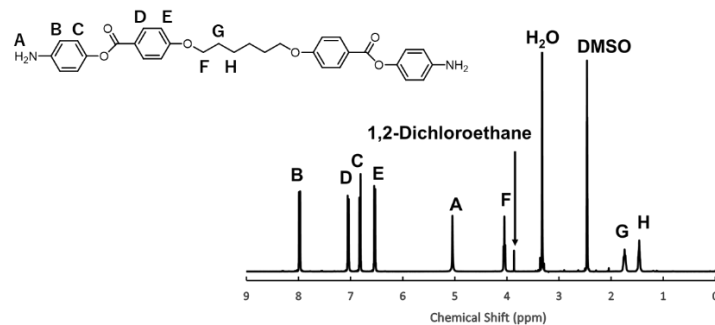
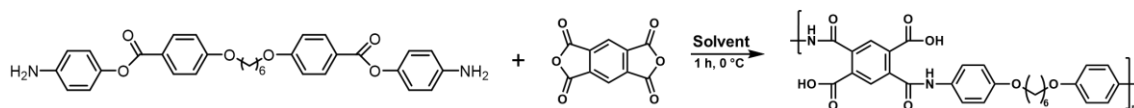


Fig 2. ^1H NMR spectra of DA-6.



Scheme 2. Precipitation polymerization of DA-6/PMDA.

DA-6 と PMDA の沈殿重合は以下のように行った。まず、0.25 mmol の PMDA をアセトンに溶解し、室温下で攪拌した。一方、0.25 mmol の DA-6 をシクロヘキサノンに溶解し、70 °C で加熱攪拌を行った。その後、シクロヘキサノン中に溶解した DA-6 溶液を、アセトン中の PMDA 溶液に加え、1 時間激しく攪拌した。

得られた懸濁液から微粒子を回収するため、エバポレーターを用いて溶媒を留去した後、40 °C で真空乾燥を行い、ポリアミド酸 (PAA) を得た。得られた PAA は、真空下で 240 °C まで加熱し、一晚保持することでポリイミドへと変換した。

アセトンとシクロヘキサノンの混合溶媒の総量は 100 mL とした。最終的に得られたポリイミド微粒子は、窒素雰囲気下で 1 °C/min の昇温速度で 900 °C まで加熱することにより炭素化を行った。

【結果と考察】

PAA 微粒子および PI 微粒子の走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察結果を以下に示す。シクロヘキサノン／アセトンの混合溶媒中で調製した DA-6／PMDA 由来の PAA 微粒子は、花のような形態 (フラワーライク形態) を示した。

PAA では、アセトンとシクロヘキサノンの体積比が 8 : 2 のときに、比表面積が大きいと示唆される明確なフラワーライク微粒子が得られた。一方で、シクロヘキサノンの割合を徐々に増加させると、この構造形態は維持されなくなった。

イミド化後に得られた微粒子についても、FE-SEM 像から構造が維持されていることが確認された。以上の結果より、沈殿重合によって得られたマルチブロックポリイミドから、フラワーライク構造を有する微粒子が形成されることが明らかとなった。

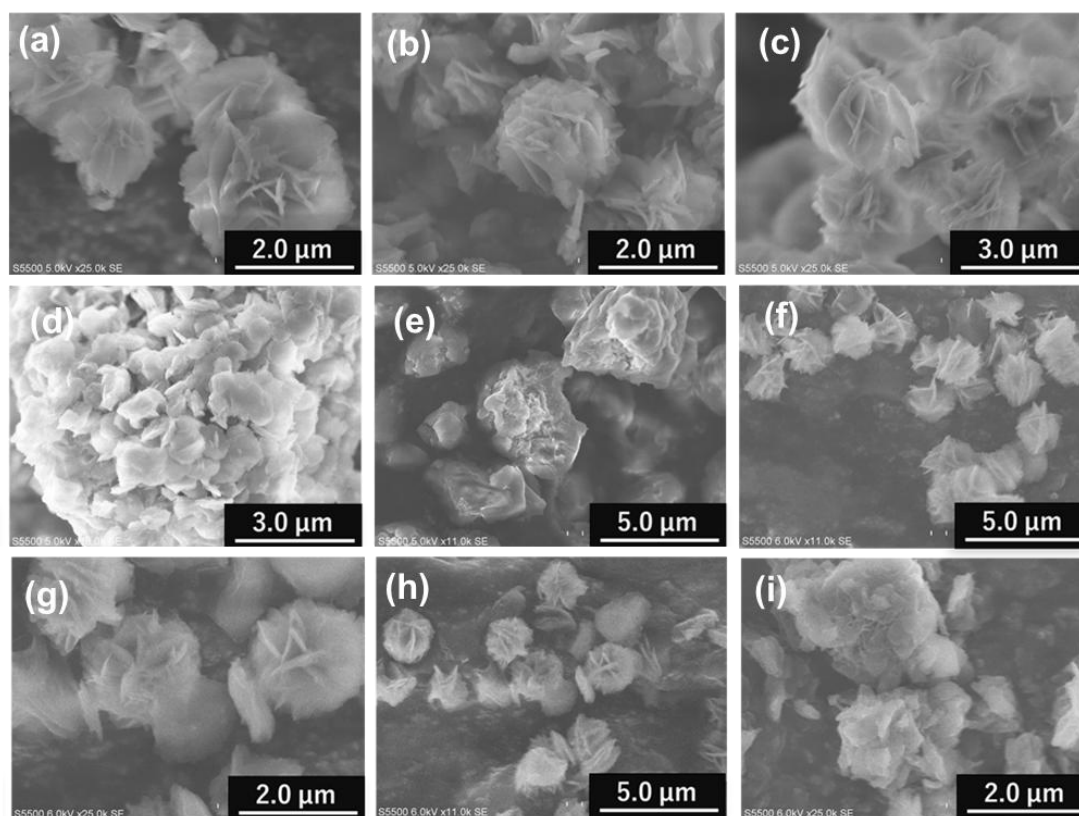


Fig 3. FE-SEM images of DA-6/PMDA PAA particles prepared in cyc/ace = 2:8 (a), 3:7 (b), 4:6 (c), 5:5 (d), 6:4 (e) ; FE-SEM image and its cross-section image of DA-6/PMDA PI particles prepared in cyc/ace = 2:8 (g), 3:7 (h), 4:6, (i), 5:5 (j).

【結論】

- ・ジアミンモノマー(DA-6)の合成に成功した.
- ・ブロック共重合体を模倣したマルチブロックポリイミドによってフラワーライク微粒子が得られた.

【参考文献】

[1] Suter, T. A. M. et al. *Adv. Energy Mater.* **2021**, 11 (37), 2101025. [2] Gao, L. et al. *Polym. J.* **2018**, 50 (5), 389–396. [3] Hori, K. et al. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2020**, 33 (3), 327–332. [4] Wang, Y. et al. *J. Energy Storage.* **2022**, 55 (PA), 105390. [5] Zhang, K. et al. *ACS Macro Lett.* **2015**, 4 (2), 214–219. [6] Chen, S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140 (32), 10297–10304. [7] Liu, X. et al. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2021**, 60 (52), 27026–27030. [8] Kallitsis, J. K. et al. *Elsevier: Amsterdam.* **2012**, pp 725–773.