

ナノポリイミド微粒子の調製とサイズコントロール

Preparation and Size Control of Nanopolyimide Particles

浅尾 勝哉*

Katsuya Asao

(2006年6月1日 受理)

Polyimide particles show excellent heat resistance characteristics, mechanical properties, chemical properties, etc. Therefore, polyimide particles are anticipated as a functional material that can develop new industrial fields. Preparation of nanopolyimide particles and a particle-size control method were examined. Nanopolyamic acid particles were prepared using diamines and anhydrous tetra-carboxylic acids for starting materials through precipitation polymerization using supersonic waves. These starting particles were obtained by heat-treating those polyamic acid particles. Moreover, results of this study show control of the particle size of polyamic acids using several kinds of reaction solvents and changing the supersonic wave, the reaction temperature, and raw material concentrations.

キーワード：ポリイミド, ポリアミド酸, 微粒子, 超音波, 単分散

1. はじめに

ポリイミドは最も耐熱性に優れたポリマーの1つで、スーパーエンジニアリングプラスチックの代名詞となっている。ポリイミドは耐熱性だけでなく、機械的性質、電気的性質、耐薬品性、耐放射線性、難燃性にも優れており、過酷な条件下でも使用でき、無くてはならない高分子材料の1つとなっている。使用されている形態は多岐にわたるが、大半がフィルムと成形体であり、微粒子についてはこれまであまり注目されていなかった。特に、ナノ～マイクロサイズで制御されたポリイミド微粒子の調製方法については殆ど検討されておらず、紹介されはじめたのは1990年代になってからである¹⁾。

ポリイミドは形態が微粒子であっても、他の形態のものと同様に優れた物性を示すだけでなく微粒子としての特徴を活かし、新しい産業分野を開く機能性材料として期待できる¹⁾。

ところで、ナノ～マイクロサイズのアクリルや酢酸ビニルなどの汎用高分子の微粒子はさかんに研究され、多数市販されている。これらの高分子微粒子の一般的

な特徴は、比表面積が大きい、表面の化学修飾が容易、比重が小さい、他の材料との複合化が容易などが挙げられる。しかし、これらの高分子微粒子は耐熱性、機械的性質および耐溶剤性に劣り、また製造時に添加した分散剤による影響を受け、信頼性や耐久性を要する分野での利用が困難である。これらの問題点を解決できれば、次世代の工業材料として電気・電子、光・情報、バイオ・医療、精密化学・医薬合成などの最先端分野での利用が期待できる。高分子材料の中で最も優れた材料であるポリイミドをナノ～マイクロサイズで微粒子化すれば上記の問題点は容易に解決されると思われる。

そこで、ナノポリイミド微粒子の調製および粒子径制御の可能性について検討した。

2. 実験方法

(1) 原料

無水3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸(BTDA)は東京化成(株)社製の試薬特級をそのまま使用した。4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(DPE)は和歌山精化工業(株)社製のDPE/ODA(商品名)をそのまま使用した。アセトン、メチルエチルケトン

* 化学環境部 化学材料系

(MEK), アセトフェノン, 酢酸メチル, 酢酸エチルおよびキシレンはキシダ化学社製の試薬特級をそのまま使用した。

(2) 形態観察

微粒子の形態はニコン社製の走査型電子顕微鏡 (ESEM-2700) を用いて観察した。また, 粒子径および変動係数は電子顕微鏡の画像より計測して求めた。

(3) ポリアミド酸微粒子の調製方法

ポリアミド酸微粒子は原料である DPE と BTDA の所定量を個別に反応溶媒 50 ml に溶解した後, 超音波照射下 (38 kHz) で双方を混合し 10 分間反応させて調製した (図 1)。

得られたポリアミド酸微粒子は遠心分離法等によって分離し, 反応溶媒を用いて繰り返し洗浄し精製した。本実験では, 反応溶媒, 超音波の周波数, 反応温度, 仕込み濃度を変化させポリアミド酸微粒子を調製し, 粒子径制御の可能性を検討した^{2,3)}。

次に, ポリアミド酸微粒子をキシレン中に分散し, 4 時間還流してポリイミド微粒子を得た (図 1)。なお, イミド化反応にともない副生成する水はキシレンとの共沸により反応系外の還流冷却器反応フラスコとの間に取り付けたディーンスターク管でトラップし, キシレンはオーバーフローによりフラスコ中に戻した。

(4) ポリイミド微粒子の構造確認

今回調製した全てのポリイミド微粒子はフーリエ変換赤外吸収スペクトル装置 (パーキンエルマー社製 Spectrum One) で KBr 透過法により測定した。

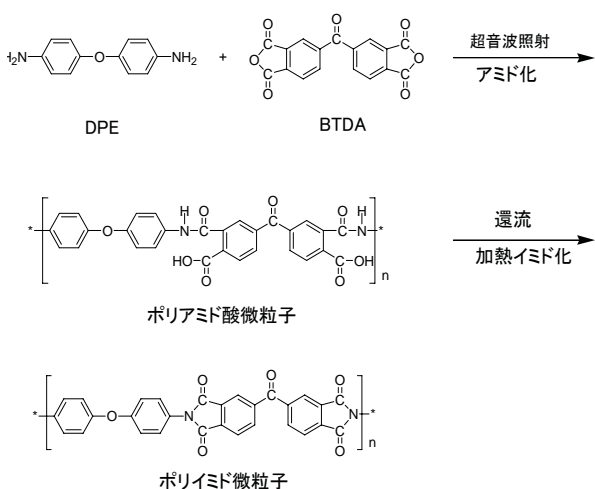


図 1 ポリアミド酸微粒子およびポリイミド微粒子の反応

Reactive scheme of polyamic acid particle and polyimide particle

3. 結果および考察

高分子微粒子の合成方法は, ポリマーの重合時に反応系において微粒子化させる化学合成的な方法 (分散重合, 乳化重合, 沈殿重合など) が一般的である^{2,3)}。ポリイミド微粒子の調製についても同様に上記の手法で検討されており, 条件によって形態や粒子径, 粒度分布が異なったものが得られる。単分散で球状の微粒子を調製するには化学的合成法がもっとも適していると思われる。本報告における微粒子も沈殿重合法によって検討したものである。

(1) 反応溶媒が粒子径におよぼす影響

DPE と BTDA の反応溶液 (0.001 mol / 50 ml) を室温で混合し, 超音波照射してポリアミド酸微粒子を調製した。なお, 反応溶媒はアセトン, MEK, ベンゾフェノン, 酢酸エチル, 酢酸メチルを用いた。次に, この微粒子を前述の方法でイミド化した。

こうして得られたポリアミド酸微粒子とポリイミド微粒子の SEM 写真を図 2 に示す。左側がポリアミド酸微粒子で右側がそれに対応するポリイミド微粒子である。これらのポリアミド酸微粒子およびポリイミド微粒子は全て同じ化学構造 (図 1) であり, アミド化反応に用いた溶媒以外は全て同じ調製条件である。SEM 画像より計測したポリアミド酸およびポリイミド微粒子の平均粒子直径と変動係数を表 1 に示す。これより, 全ての粒子径が非常に揃っており, アミド化反応に使用した溶媒の極性が大きくなるにしたがって, 得られる微粒子の粒子径が大きくなる傾向を示していること

表 1 各種反応溶媒中におけるポリアミド酸微粒子およびポリイミド微粒子の平均粒子直径および変動係数

Mean diameter of particle and coefficient of variation of polyamic acid particle and polyimide particle in reaction solvents

微粒子の種類	平均粒子直径 (nm)	変動係数 (CV 値, %)
アセトン (ポリアミド酸)	431	5.50
アセトン (ポリイミド)	410	6.41
MEK (ポリアミド酸)	204	6.88
MEK (ポリイミド)	227	6.40
アセトフェノン (ポリアミド酸)	124	7.39
アセトフェノン (ポリイミド)	119	5.86
酢酸メチル (ポリアミド酸)	427	3.38
酢酸メチル (ポリイミド)	418	4.02
酢酸エチル (ポリアミド酸)	290	4.27
酢酸エチル (ポリイミド)	290	5.88

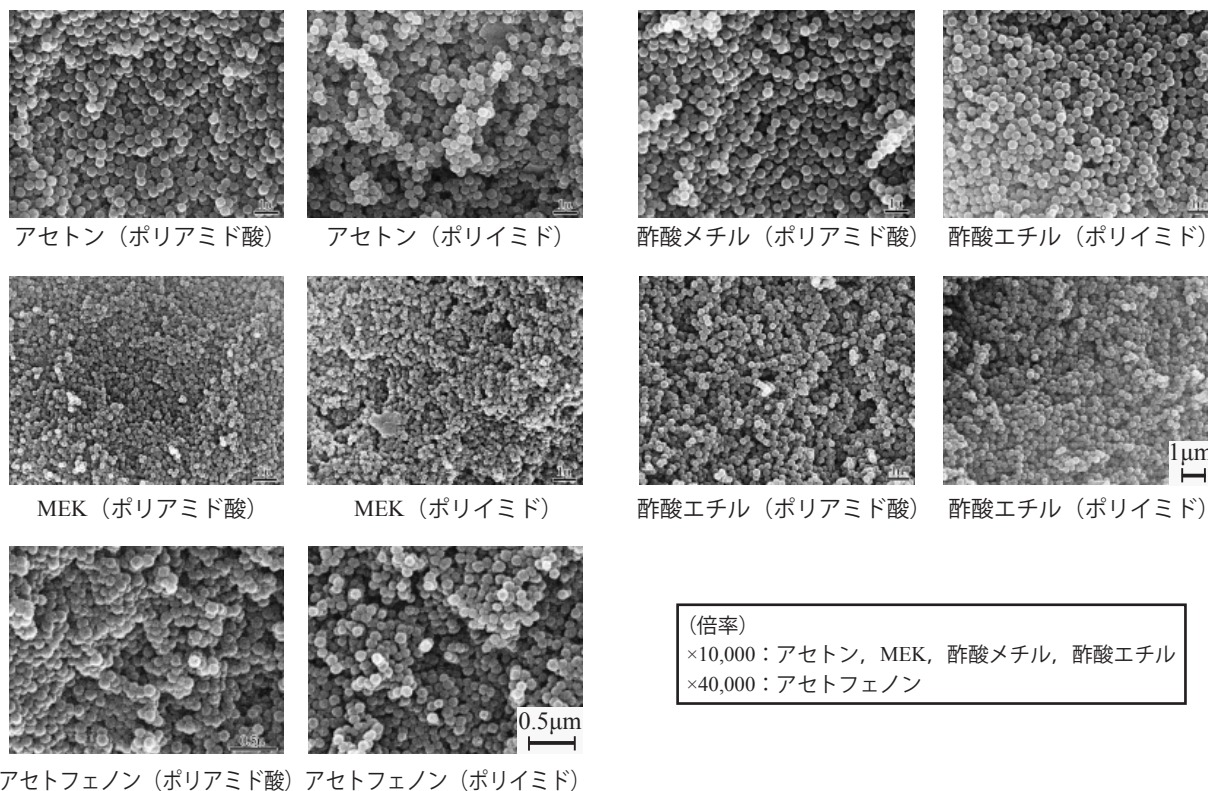


図2 反応溶媒に影響を受けたポリアミド酸微粒子およびポリイミド微粒子のSEM画像
SEM images of polyamic acid particles and polyimide particles depending on reaction solvents

が分かる。

(2) ポリアミド酸微粒子の調製時の反応温度が粒子径におよぼす影響

DPE と BTDA のアセトン溶液 (0.002 mol /50 ml) を 0 °C, 25 °C または 47 °C で混合し, 超音波照射してポリアミド酸微粒子を調製した. 次に, この微粒子を前述の方法でイミド化した.

各温度で調製したポリアミド酸微粒子およびそのイミド化微粒子のSEM写真を図3に示す. 左側がポリアミド酸微粒子で右側がそれに対応するポリイミド微粒子である. このSEM写真より各温度におけるポリアミド酸微粒子およびポリイミド微粒子全て単分散球状粒子であることが観察できる. 図4は反応温度とポリアミド酸微粒子とそのイミド化物の平均粒子直径との関係を表すものである. 反応温度が高くなるにしたがって得られたポリアミド酸微粒子の粒子径も大きくなっている. これは反応温度が高くなるに従いポリアミド酸の溶解度が増し, 沈殿生成する粒子核が大きくなるためであると考えられる. 以上の実験結果より, ポリアミド酸微粒子はアミド化温度を変えることによって粒子径の制御が可能であることが理解できる.

(3) 反応時に照射する超音波の周波数が粒子径におよぼす影響

DPE と BTDA のアセトン溶液 (0.002 mol /50 ml) を

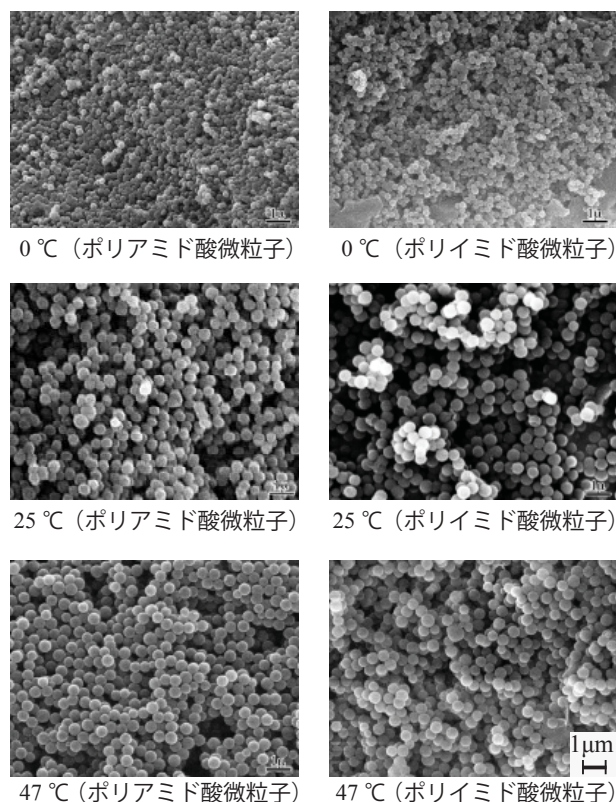


図3 反応温度に影響を受けたポリアミド酸微粒子およびポリイミド微粒子のSEM画像

SEM images of polyamic acid particles and polyimide particles depending on reaction temperature

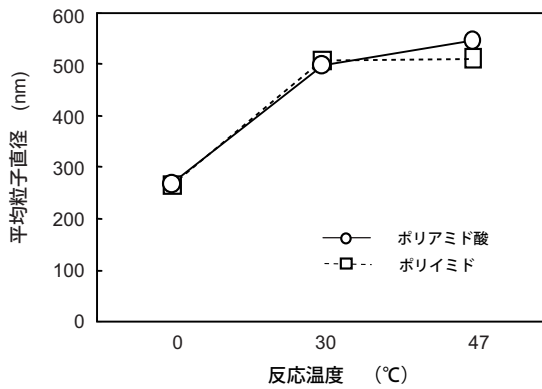


図4 アミド化時の反応温度と粒子径との関係

Relation between reaction temperature and particle-size on amidification

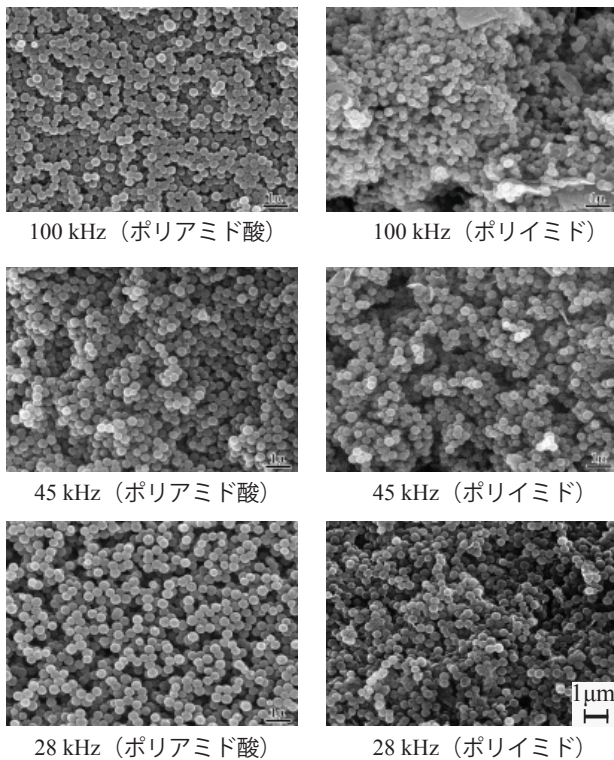


図5 超音波周波数に影響を受けたポリアミド酸微粒子およびポリイミド微粒子のSEM画像

SEM images of polyamic acid particles and polyimide particles depending on supersonic wave

室温下で混合し、28 kHz、45 kHzまたは100 kHzで超音波照射してポリイミド微粒子を調製した。次に、この微粒子を前述の方法でイミド化した。各周波数で得たポリアミド酸微粒子およびイミド化微粒子のSEM写真を図5に示す。左側がポリアミド酸微粒子で右側がそれに対応するポリイミド微粒子である。全ての微粒子は球状で単分散であることが観察できる。照射した超音波の周波数と微粒子の直径との関係を図6に示す。図6より超音波周波数の低い時ほど得られる粒子径が小さくなり、反応時に照射する超音波の周波数によ

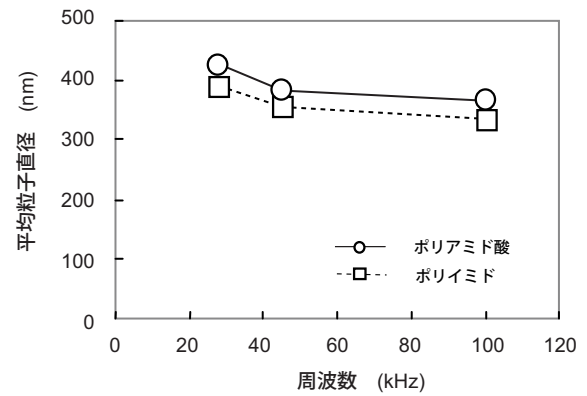


図6 超音波周波数と粒子径との関係

Relation between ultrasonic frequency and particle-size

てポリアミド酸粒子径の粒子径が変化することが分かる。

(4) 反応仕込み濃度が粒子径におよぼす影響

DPEとBTDAの一定量(それぞれ0.02 mol, 0.01 mol, 0.005 mol, 0.002 mol, 0.001 mol)をそれぞれ個別にアセトン50 mlに溶解あるいは分散し室温で双方を混合して、所定の条件でポリアミド酸微粒子およびポリイミド微粒子を得た。DPEおよびBTDAはアセトンに対する溶解性は小さく、共に0.002 mol/50 mlが溶解のほぼ限界である。したがって、原料の仕込み濃度を0.002 mol/50 ml以上にするると、溶解できない原料が沈殿した不均一な状態となる。

各濃度で得たポリアミド酸微粒子およびそのイミド化微粒子のSEM写真を図7に示す。左側がポリアミド酸微粒子で右側がそれに対応するポリイミド微粒子である。仕込み濃度0.002 mol/50 ml, 0.001 mol/50 mlは均一溶解した系である。一方、仕込み濃度0.02 mol/50 ml, 0.01 mol/50 ml, 0.005 mol/50 mlのものは原料が完全に溶解せず反応開始時に不均一状態である。不均一状態での反応は、まず溶解している原料がポリアミド酸微粒子を生成することによって消費されると同時に、沈殿している原料が溶解してその後のポリアミド酸微粒子の生成に供されるものと思われる。

図8は反応濃度とポリアミド酸微粒子の平均粒子径との関係を示す。平均粒子直径はSEM画像から計測したものである。均一系と不均一系とは独立した傾向を示しているが、原料が完全に溶解した系においても、不均一系でも原料の仕込み量が多くなるにしたがって得られた平均粒子直径が大きくなる傾向を示している。なお、濃度が0.02 mol/50 mlの場合において、形態は球状であるが多分散性である。それ以外の系ではすべて単分散球状粒子となる。したがって不均一状態でも単分散球状の微粒子生成が認められる。これは高濃度

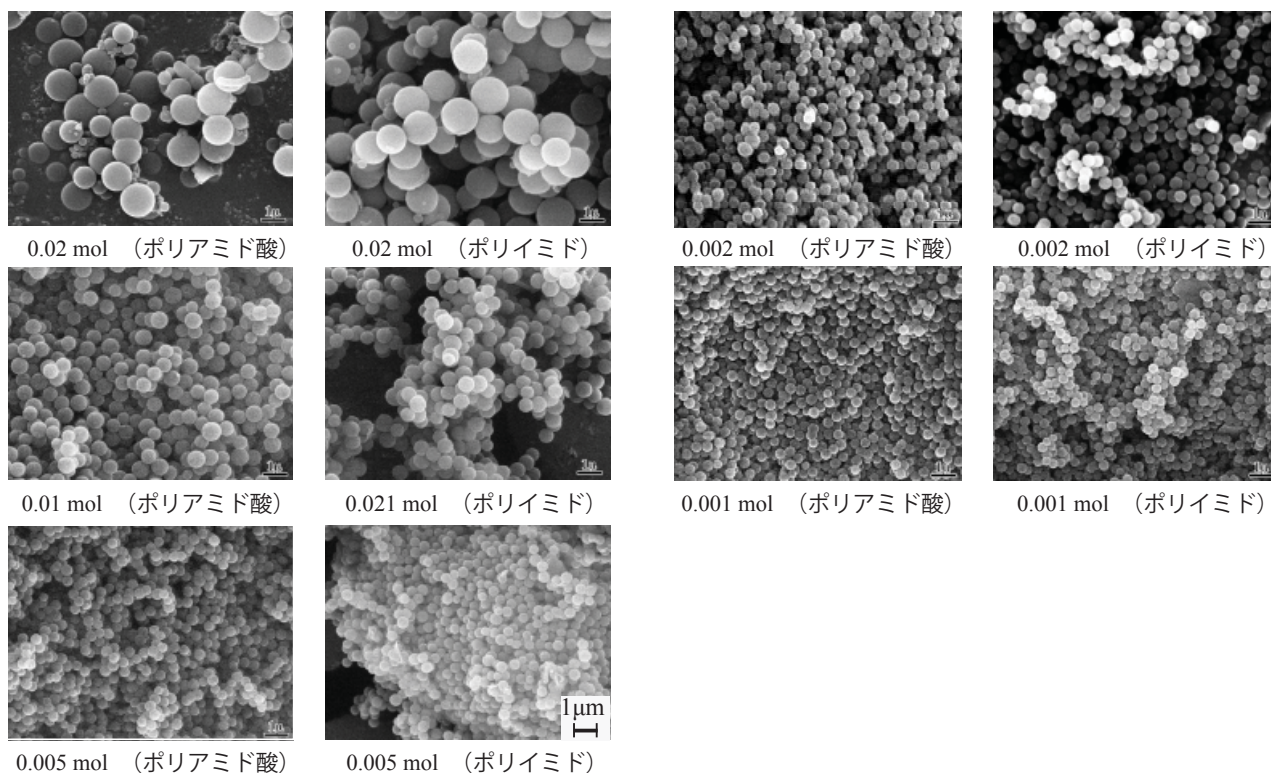


図7 反応仕込み濃度の影響を受けたポリアミド酸微粒子およびポリイミド微粒子のSEM画像
SEM images of polyamic acid particles and polyimide particles depending on reagent concentration

で効率的に単分散球状のポリイミド微粒子の製造技術に繋がる興味ある結果である。

なお、今回調製した全てのポリイミド微粒子はイミド基に基づく 1780 cm^{-1} と 720 cm^{-1} 付近に特性吸収を示し、アミド基に基づく 3300 cm^{-1} 付近と $1650\sim 1515\text{ cm}^{-1}$ に吸収を示さなかった。したがって、これらのポリイミド微粒子は完全にイミド化されていると考えられる。

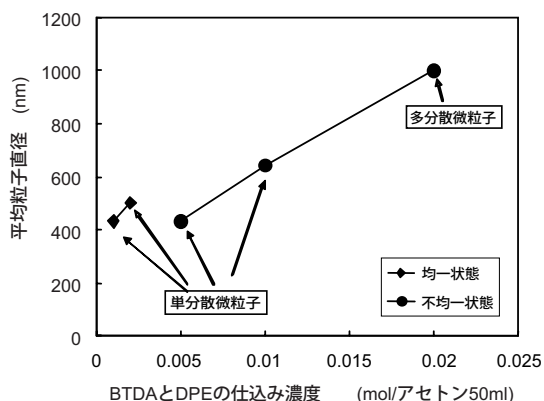


図8 反応仕込み濃度と微粒子との関係

Relation between reagent concentration and particle-size

4. まとめ

ナノポリイミド微粒子の調製方法と粒子径の制御法について検討した。その結果以下のことが分かった。ジアミンと無水テトラカルボン酸を原料に用い、超音波照射しながら沈殿重合することによって、ナノサイズのポリアミド酸微粒子を調製し、それを加熱することによって容易にイミド化できることが分かった。

ポリアミド酸の粒子径が、反応溶媒、超音波の周波数、反応温度、原料の濃度を変えることによって、制御できることが分かった。

ポリアミド酸微粒子はイミド化しても粒子径および形態を保持していることが分かった。

参考文献

- 1) 都甲 明：躍進するポリイミドの最新開発動向Ⅱ，住ベテクノリサーチ (2000)
- 2) 浅尾勝哉：大阪府立産業技術総合研究所発表会要旨集，(2000) p.34
- 3) 浅尾勝哉：日本接着学会誌，38 (2002) p.269