

新規合成法によるポリイミド微粒子の調製

Novel Preparation of Polyimide Particles

館 秀樹*

Hideki Tachi

(2007年6月15日 受理)

キーワード：ポリイミド，ポリイミド前駆体，微粒子，イソシアネート法，多孔性ポリイミド微粒子

1. はじめに

ポリイミドはデュボン社が開発したスーパー・エンジニアリング・プラスチックで，他の有機物や高分子系材料と比べて高い耐熱性(500℃まで)を誇る上，機械強度や耐薬品性，耐摩耗性，耐クリープ性，寸法安定性など優れた物性を有している．また，誘電率も低く(通常3.2～3.4)，延性に富み，熱膨張係数が低いことから，マイクロエレクトロニクス関連分野を中心に様々な用途で応用開発が進んでいる¹⁾．近年では優れた物性を生かして固体高分子型燃料電池用電解質膜ポリマーや層間絶縁膜材料，半導体用コーティング材料などへのポリイミドの利用が注目を集めている．

ポリイミドは，フィルムまたは溶液にポリイミドまたは前駆体であるポリアミド酸を溶解させたワニスの形態で提供されることがほとんどである．国内では，東レのフォトニクスや宇部興産のユーピレックスなどがよく知られている．デュボン社がポリイミド粉末成形品を提供しているが，ポリイミド粉末またはポリイミド微粒子を製品として販売している会社は無い．ポリイミドを微粒子化することで，優れた物性を損なうことなく，微粒子としての特徴を生かした新しい機能性材料としての展開が期待できる．例えば，ポリイミドを微粒子の形態で提供することができれば，携帯電話などの精密機器に用いられる微小部品の精密塗料，また，粉体塗料，フィルター，吸着剤やカラム充填材，粉末成形用材料などの幅広い応用が可能となる．

ポリイミド微粒子に関する詳細な報告は，当研究所

の沈殿重合法を用いた単分散球形ポリイミド微粒子の作製方法についてのみであり，その他には国内外を問わずほとんど無い²⁻⁷⁾．本法はジアミンとカルボン酸二無水物を用いて超音波照射下で反応させており，超音波の周波数，溶液濃度，溶媒などによって微粒子の形状や表面形態，粒子径の制御が可能であることを明らかにしている．さらに，ポリイミド微粒子の表面を官能基化する試みも行っている．また，筆者らはジイソシアネートとカルボン酸二無水物の反応から多孔性ポリイミド微粒子を作製し，その作製方法に関する報告を行っている⁸⁻¹⁰⁾．多孔性ポリイミド微粒子は耐熱性や絶縁性に優れた吸着剤など非常に興味深い特性を有することが予想される．

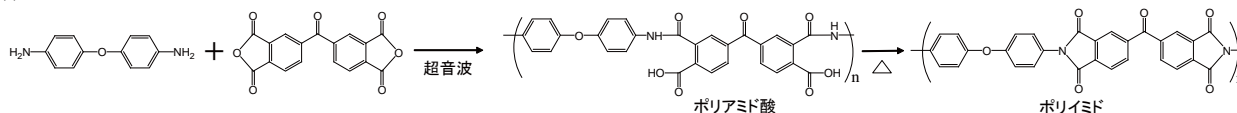
本報告ではイソシアネート法を用いた新しいポリイミド微粒子の作製方法について詳細に検討した結果を報告する．

2. 一般的なポリイミド微粒子の作製方法

ポリイミド微粒子の調製方法には，バルク体を粉砕する方法と化学的な合成法を用いて単分散微粒子を調製する方法がある．ここでは化学的な手法を用いて合成されるポリイミド微粒子の調製方法について説明する．これまでに報告されているポリイミド微粒子の作製方法は，カルボン酸二無水物とジアミンを原料に用いて超音波照射下で沈殿重合を行い，ポリイミド前駆体であるポリアミド酸微粒子を得る方法である．このとき原料は溶解するが，生成するポリアミド酸は溶解しないような溶媒を選択し，沈殿重合を行うことで単分散ポリアミド酸微粒子を調製することができる．

* 化学環境部 化学材料系

(a) ジアミンとカルボン酸二無水物の反応



(b) イソシアネート法

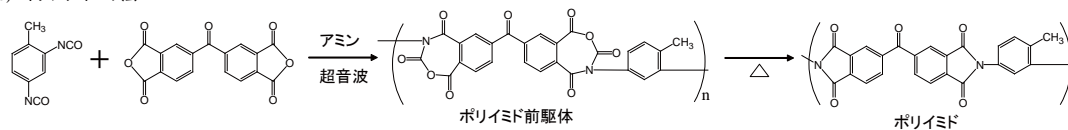
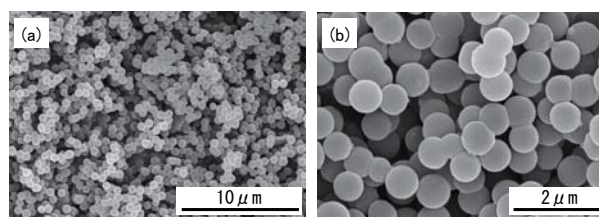


図1 ポリイミド微粒子の作製方法

(a) ジアミンとカルボン酸二無水物の反応 (b) イソシアネート法

得られたポリアミド酸微粒子をトルエンやキシレン中で熱イミド化することにより、ポリイミド微粒子を得ることができる(図1-(a)). 得られたポリイミド微粒子の走査型電子顕微鏡(SEM)画像を図2に示す. この方法では, 原料や反応条件により数十 nm から 1 μm 程度の粒子径のポリイミド微粒子を調製することが可能である.

図2 ジアミンとカルボン酸二無水物を用いて調製したポリイミド微粒子のSEM画像
(a) $\times 5,000$ (b) $\times 20,000$

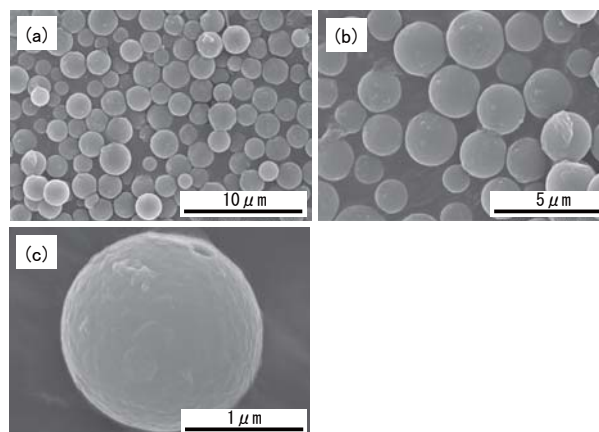
3. イソシアネート法によるポリイミド微粒子の作製

カルボン酸二無水物とジイソシアネートは七員環中間体を経由して, 二酸化炭素を発生しながらポリイミドを生成することが知られている(図1-(b))¹¹⁻¹³⁾. イソシアネート法を用いた新規ポリイミド微粒子作製方法は, ジアミンとカルボン酸二無水物を用いたポリイミド作製方法(図1-(a))に比べ, 大容量での作製が可能であり, 比較的粒子径の大きいもの(～数 μm)の作製が容易である. 反応時に超音波を照射するのは, 反応を均一系で行い, 核となる微粒子を生成させるためである. その後, 攪拌子を用いて攪拌することによって, ポリイミド前駆体微粒子を析出させることが可能となる. 反応に用いた化合物を図3に示す.

一例として, トリレン-2,4-ジイソシアネート(TDI)と3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)を用いたポリイミド微粒子の作製例を示す(図4). BTDA及びTDIのアセトン溶液(1 mmol)を調製した. 触媒としてトリエチレンジアミン(TEDA)を用い, 所定濃度のアセトン溶液を調製した. これらを25 $^{\circ}\text{C}$ で混合し, 超音波洗浄器を用いて超音波攪拌下(周波数28 kHz, 1時間)で混合溶液を反応させた. 次に, 攪拌子を用いて約24時間攪拌を行い, ポリイミド前駆体微粒子を析出させた. 遠心分離機を用いて析出したポリイミド前駆体微粒子を回収し, アセトンで洗浄した. 遠心分離, 洗浄を繰り返し行い, ポリイミド前駆体微粒子の精製を行った. ポリイミド前駆体

ジイソシアネート	カルボン酸二無水物
 TDI	 BTDA
 XDI	 HPMDA
 IPDI	アミン触媒
 MDI	 TEDA
 CHDI	

図3 用いた化合物

図4 TDIとBTDAを用いて調製したポリイミド微粒子のSEM画像
(a) $\times 5,000$ (b) $\times 10,000$ (c) $\times 50,000$

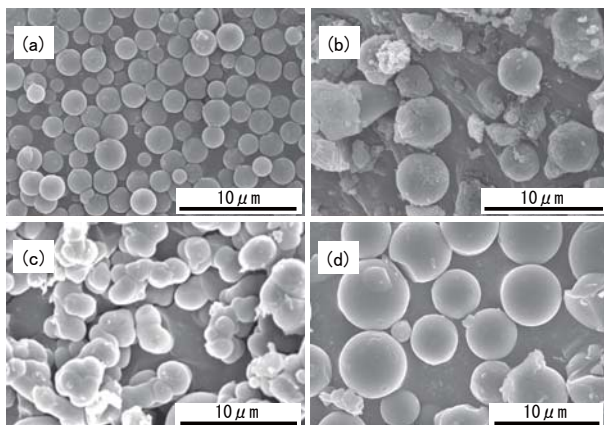


図5 BTDA とイソシアネートにより調製されたポリイミド微粒子のSEM画像

(a) TDI, (b) MDI, (c) XDI, (d) IPDI

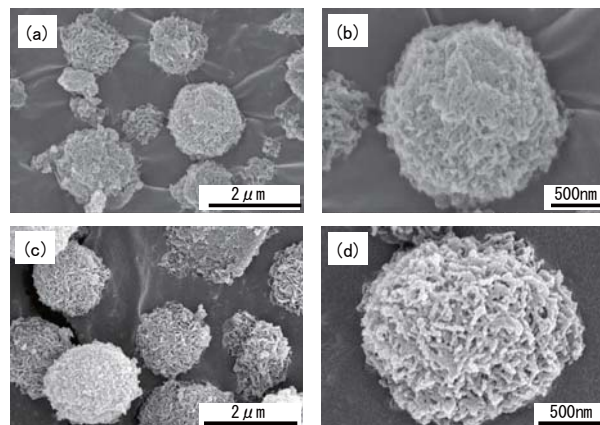


図6 多孔性ポリイミド微粒子および多孔性ポリイミド前駆体微粒子のSEM画像

(a) ×20,000, (b) ×60,000, (c) ×20,000, (d) ×50,000.

表1 イソシアネート法を用いたポリイミド微粒子の調製

run	ジイソシアネート	カルボン酸二無水物	アミン	粒子径 (nm)	粒子形態	熱分解温度 (°C)
1	TDI	BTDA	TEDA	1965.4	微粒子	530
2	MDI	BTDA	TEDA	不定形状	不定形状	525
3	XDI	BTDA	TEDA	不定形状	不定形状	531
4	IPDI	BTDA	TEDA	4910.0	微粒子	514
5	CHDI	HPMDA	TEDA	640.1	多孔性微粒子	343

超音波：28kHz 1hr. 超音波照射後24hr攪拌
イミド化：n-ドデカン中で5hr還流。

微粒子をn-ドデカンに分散し、210°Cで5時間還流し、熱イミド化を行い、ポリイミド微粒子を得た。精製はポリイミド前駆体微粒子と同様の方法で行った。

得られたポリイミド微粒子は全芳香族ポリイミドであり、単分散で均一な球形粒子であることを確認した。このポリイミド微粒子の平均粒径は1965.4 nm、標準偏差240.56、変動係数12.19であった。また、ポリイミド微粒子の熱分解温度(5 wt% 重量減少温度)は530°Cで酸無水物とジアミンから定法で作製した全芳香族ポリイミドとほぼ同等であった。濃度や超音波照射後の反応時間などの反応条件を変えることによって、平均粒子径を500～30000 nmの範囲で、変動係数(CV値)を10～15%の範囲で制御することが可能であった。同様の方法を用いていくつかの組合せを検討し、ポリイミド微粒子を作製した。得られた微粒子のSEM写真を図5に、粒子径・粒子形態・熱分解温度を表1に示す。ジイソシアネートにTDIとイソホロンジイソシアネート(IPDI)を用いたときのみ、球形ポリイミド微粒子を得ることができた。得られたポリイミド微粒子の粒子径は1 μm以上で、表面は凹凸が少なく滑らかであった。メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)を用いたときには部分的に微粒子が得られ、m-キシリレンジイソシアネート(XDI)を

用いたときには微粒子の融着物が得られた。このように粒子径・粒子形状は用いるジイソシアネートの種類に大きく依存した。これは、用いるジイソシアネートの溶媒への溶解性と、イソシアネート基の反応速度の差に起因すると考えられる。

4. 多孔性ポリイミド微粒子の作製

trans-1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート(CHDI)と水添ピロメリット酸二無水物(リカシッドHPMDA：新日本理化(株)より提供)の組合せ(表1のrun 5)で反応を行うと多孔性ポリイミド前駆体が生成、沈殿し、その後加熱イミド化を行うことで多孔性ポリイミド微粒子を得ることができた。得られた多孔性ポリイミド微粒子のSEM写真を図6に示す。この微粒子はポリイミド前駆体の段階で多孔性形状を有し、イミド化後もその形状を変えずに多孔性形状を示しており、単分散の均一な球形粒子であった。その空孔は連続気泡で、微粒子の中まで空孔が貫通していることを確認した。また、この微粒子は直径10～20 nmの超微細微粒子の集合体であり、平均粒径640.1 nm、標準偏差43.20、変動係数6.75で、孔径は10～30 nmであった。また、この微粒子の熱分解

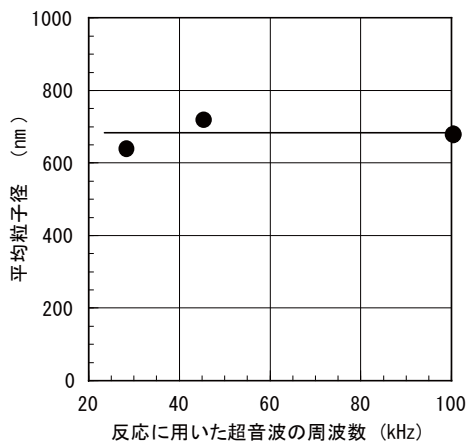


図7 超音波周波数と平均粒子径の関係

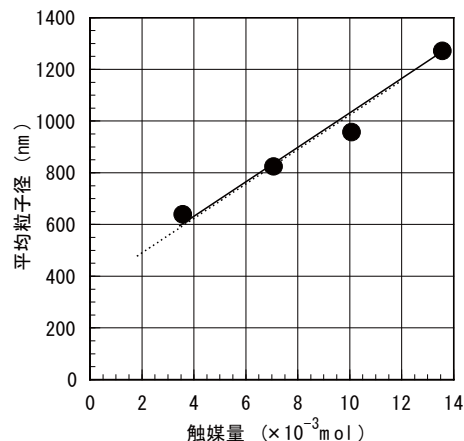


図8 触媒アミン添加量と粒子径の関係

温度 (5 wt% 重量減少温度) は 343℃であり、定法で作製した同種の全脂肪族ポリイミドとほぼ同じ値を示した。この微粒子の表面電位は -27.34 mV であった。

得られた多孔性ポリイミド微粒子の周波数依存性について検討した。微粒子作製時の照射超音波の周波数と、得られた多孔性ポリイミド微粒子の粒子径の関係を図7に示す。周波数を 28 ~ 100 kHz まで変化させたが、得られる前駆体微粒子の粒子径に変化は見られなかった。また、超音波を照射せず、攪拌のみの場合には、塊状のポリイミド前駆体が得られたことは、超音波照射により、微粒子の核生成が促進されたことを示唆している。また、照射超音波の周波数に粒子径や粒子形状が影響を受けないのは、ポリイミド前駆体微粒子が成長から沈殿するまでの時間に比べ、超音波照射時間が短く影響が小さいためであると考えられる。

次に、多孔性ポリイミド微粒子の空孔形成に影響を及ぼす因子について検討を行った。微粒子作製時に加えたアミン触媒の量と、得られた微粒子の平均粒子径との関係を図8に示す。アミン触媒添加量の増加に伴

い、平均粒子径が大きくなり、多孔性微粒子の形状も多孔性からヒダ状へと変化することが確認できた。他の三級アミン触媒を用いた際も、ほぼ同様の傾向が見られた。

これまでに、ジアミンと酸無水物から作製したポリイミド微粒子は、その粒子径や形状が原料に依存すること、メチルエチルケトン (MEK) やアセトフェノンなどの溶媒中で微粒子作製を行うことで、粒子径を小さくできることが報告されている⁷⁾。そこで、溶媒と反応条件を選択することで、多孔性ポリイミド微粒子の粒子径の制御を試みた。反応溶媒としてアセトン、MEK、メチルイソブチルケトン (MIBK)、アセトフェノンを用い、生成するポリイミド微粒子の形状比較を行った。それぞれの反応物の反応溶媒と形状の関係を表2に示す。MEK を反応溶媒として用いた場合、多孔性塊状物が生成し微粒子を得ることができなかった。また、MIBK を用いた場合は、同一の条件で微粒子の凝集と融着が確認された。一方、反応溶媒にアセトフェノンを用いた場合、粒子径 100 ~ 300 nm の多

表2 ポリイミド微粒子作製時の溶媒の影響

run	ジイソシアネート ^{a)}	カルボン酸 二無水物 ^{a)}	アミン ^{a)}	溶媒	周波数 (kHz) ^{b)}	反応時間 ^{c)}	形態
1	CHDI	HPMDA	TEDA	アセトン	28	24hr	多孔性微粒子
2	CHDI	HPMDA	TEDA	アセトン	45	24hr	多孔性微粒子
3	CHDI	HPMDA	TEDA	アセトン	100	24hr	多孔性微粒子
4	CHDI	HPMDA	TEDA	アセトン	28	72hr	凝集物
5	CHDI	HPMDA	TEDA	MEK	28	24hr	多孔性塊状物
6	CHDI	HPMDA	TEDA	MEK	28	72hr	多孔性塊状物
7	CHDI	HPMDA	TEDA	MIBK	28	24hr	凝集物
8	CHDI	HPMDA	TEDA	MIBK	28	72hr	凝集物
9	CHDI	HPMDA	TEDA	アセトフェノン	28	24hr	多孔性微粒子
10	CHDI	HPMDA	TEDA	アセトフェノン	28	72hr	多孔性凝集物

^{a)} CHDI : HPMDA : TEDA = 3 : 3 : 1 (モル比), CHDI (6.024×10^{-3} mol). イミド化 : n-ドデカン中で5hr還流.

^{b)} 超音波照射 1 hr, ^{c)} 超音波照射後攪拌

孔性ポリイミド微粒子が作製可能であった。また、反応時間を長くすると(72 hr)、アセトンおよびアセトフェノンのどちらを用いた場合でも、生成した多孔性ポリイミド前駆体微粒子間で凝集と融着が進行し、凝集物もしくは多孔性凝集物が得られた。すなわち、溶媒や反応条件を選択することで、多孔性ポリイミド微粒子の形態を制御することが可能である。

実験の結果から、微粒子の多孔化に影響を及ぼす因子として、少なくとも①アミン触媒の量、②超音波照射後の反応時間、③反応溶媒の三つがあげられる。例えば、アセトン中で長時間反応を行った場合には、多孔性微粒子が得られず、微粒子の凝集物が生成する。また、反応溶媒に MEK を用いた場合には、微粒子が得られず多孔性塊状物が生成する。このことは、多孔性微粒子形成においては、微粒子形成過程と形成途中にある微粒子の多孔化の過程が、1つの系の中で平行して起こっていることを示唆している。つまり、微粒子形成過程と形成途中にある微粒子の多孔化の過程が、同時に存在する場合には、多孔性ポリイミド前駆体微粒子を得ることができる。一方、微粒子形成が優先的に起こる場合には微粒子の凝集物が、微粒子形成が不十分で多孔化が進行する場合には、多孔性塊状物が生成する。なお、得られた多孔性ポリイミド微粒子は、その形態観察から数十 nm の超微粒子の集合体であり連続気泡を有していることが認められる。

以上の結果から、多孔性ポリイミド微粒子の生成メカニズムは、次のように予想される。

生成したポリイミド前駆体微粒子中には分子量の低いオリゴマー成分や触媒が多量に含まれており、微粒子内に均一に分散したマイクロ相分離構造を形成していると考えられる。溶媒による洗浄・抽出を繰り返すことによって、微粒子中から相分離した物質が除去され、連続気泡を有する多孔性ポリイミド前駆体微粒子が形成される。得られた微粒子を加熱イミド化することで、分子内架橋と相分離が進行し、多孔性ポリイミド微粒子が生成する。

5. おわりに

イソシアネート法を用いた、新しいポリイミド微粒子の調製方法について述べた。原料の組合せによって、

様々な形状、粒子径のポリイミド微粒子を得ることができた。特定の原料の組合せで、多孔性ポリイミド微粒子を作製することが可能であった。得られた多孔性ポリイミド微粒子は全脂肪族ポリイミドであり、粒子径 640 nm、熱分解温度は 343 °C を示した。溶媒や濃度、反応時間などで、多孔性形状に変化が見られた。本法で得られた多孔性ポリイミド微粒子は、全脂肪族ポリイミドであり連続気泡を有している。そのため、大きな比表面積と空気層による高い絶縁特性を有すると予想される。このような多孔性ポリイミド微粒子の高い耐熱性と比表面積を生かすことで、耐熱性カラム用充填材や吸着剤などの用途へ応用可能である。また、高い絶縁性を生かせば低誘電率特性を有する材料、例えば層間絶縁膜としての用途が期待できる。

謝 辞

本研究の一部は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の産業技術研究助成事業の助成金を受けて行った。

本研究を行うにあたり、水添ピロメリット酸二無水物を提供していただいた新日本理化学株式会社開発部水谷利洋氏に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 都甲 明：躍進するポリイミドの最新動向 III, 住ベテックノリサーチ社 (2004).
- 2) 浅尾勝哉, 大西 均, 森田 均: 高分子論文集, **57**, 5 (2000) p.271.
- 3) 浅尾勝哉: 科学と工業, **80**, 1 (2006) p.27.
- 4) 大阪府: 特開 2000-248063.
- 5) 大阪府: 特許第 3478977 号 (2003).
- 6) 大阪府: 特許第 3507943 号 (2004).
- 7) 浅尾勝哉: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.20 (2006) p.69.
- 8) 大阪府: 特開 2004-292682.
- 9) 館 秀樹, 吉岡弥生: 平成 16 年度 産業技術研究助成事業成果報告書, 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (2004).
- 10) 館 秀樹: 高分子論文集, **64**, 1 (2007) p.50.
- 11) N. D. Ghatge and U. P. Mulik: J. Polym. Sci., Chem. Ed., **18** (1980) p.1905.
- 12) G. D. Khune: J. Macromol. Sci. Chem., **A14** (1980) p.687.
- 13) M. Kakimoto, R. Akiyama, Y. S. Negi, and Y. Imai: J. Polym. Chem., **26** (1988) p.99.