



## 機能性ポリイミド粒子の設計とその応用に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2014-06-30 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 浅尾, 勝哉 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.24729/00000091">https://doi.org/10.24729/00000091</a>

大阪府立大学博士論文

機能性ポリイミド粒子の設計と  
その応用に関する研究

2013年2月

浅尾 勝哉



## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始暖かい激励とご指導、ご鞭撻を頂いた大阪府立大学 大学院工学研究科 物質・化学系専攻 化学工学分野 綿野 哲 教授に心より感謝申し上げます。綿野教授には、本研究のみならず私の所属する大阪府立産業技術総合研究所における研究業務の遂行にあたっても多くのご指導およびご支援を頂いております。本研究の成果はその賜物であります。

学位論文審査において、貴重な時間を割いていただき適切にご指導とご意見を頂いた大阪府立大学大学院工学研究科 物質・化学系専攻 化学工学分野 足立元明 教授ならびに岩田政司 教授に心より感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、貴重なご指導、有意義なご助言を頂きました大阪府立大学 大学院工学研究科 物質・化学系専攻 化学工学分野 岩崎智宏 准教授に感謝の意を申し上げます。

大阪府立大学 大学院工学研究科 物質・化学系専攻 化学工学分野 仲村英也 助教には、研究報告会を含め機会のある毎に有益なご助言、ご指導を頂き感謝申し上げます。

化学工学分野の教員の皆様には数多くのご助言、ご指導を頂き感謝します。そして、化学工学分野 装置工学研究グループの大学院生、学部生の方々より多くの協力を頂いた上に、世代の離れた私に温かく接して頂き感謝しております。とりわけ、大学院生の竹内寛久氏には様々なサポートを頂き感謝いたします。

社会人として博士後期課程に在籍し、学位を授与された大西敬人氏そして同期生の浅井直親氏の存在は非常に大きな励みとなりました。企業人として多くの事を教えて頂き感謝申し上げます。

公設試に勤める私に博士後期課程において本研究を行う機会を与えてくださいました前大阪府立産業技術総合研究所所長、前大阪府立大学学長 南 努 先生に心より感謝を申し上げます。南先生は上司としての研究指導だけでなく、研究を進めるにあたって常に激励を下さいました。

管理部門に在籍する私に本研究の遂行にあたって、ご理解とご支援を下さった古寺雅晴 理事長、沢村 功 副理事長、水谷 潔 理事そして経営企画室 野坂俊紀 室長には感謝の言葉もございません。

同僚であり共同研究者でもある木本正樹 科長、森田 均 課長、山元和彦 主任研究員、吉岡弥生 主任研究員、舘 秀樹 主任研究員に感謝を申し上げます。また、経営戦略課をはじめとする多くの同僚に支援と励ましを受けたことを感謝いたします。

最後に、本研究の遂行に対して、理解し、心身ともに支えてくれた家族と両親に大いなる感謝の意を申し上げます。



# 目次

第1章	序論	・・・	1
1.1	はじめに	・・・	1
1.2	ポリイミドの研究概要	・・・	3
1.2.1	ポリイミドの特徴	・・・	3
1.2.2	ポリイミドの製造方法	・・・	4
1.2.3	ポリイミドの工業材料としての用途展開	・・・	5
1.3	ポリイミド粒子の製造方法	・・・	7
1.3.1	再沈殿法によるポリイミド粒子の調製	・・・	7
1.3.2	イソシアナート法による多孔性ポリイミド粒子の調製	・・・	9
1.3.3	機械的粉碎によるポリイミド粒子の調製	・・・	10
1.4	本研究の目的	・・・	11
1.5	引用文献	・・・	13
第2章	単分散ポリイミド粒子の製造方法	・・・	21
2.1	緒言	・・・	21
2.2	実験	・・・	23
2.2.1	試薬	・・・	23
2.2.2	ポリイミド粒子の調製	・・・	23
2.2.2.1	(a)法による多分散球状および無定形状のポリイミド粒子の調製	・・・	23
2.2.2.2	(a)法による単分散で球状のポリイミド粒子の調製	・・・	26
2.2.2.3	(b)法によるポリイミド粒子の調製	・・・	27
2.2.2.4	ポリイミド粒子の物性評価	・・・	28
2.3	結果および考察	・・・	29
2.3.1	(a)法による多分散球状および無定形状のポリイミド粒子の物性評価	・・・	29
2.3.2	(a)法による多分散球状および無定形状のポリイミド粒子の形態に及ぼす因子	・・・	31
2.3.3	(a)法による単分散で球状のポリイミド粒子の製造に関する検討	・・・	36
2.3.4	(b)法によるポリアミド酸粒子およびポリイミド粒子の調製	・・・	41
2.3.4.1	反応溶媒が粒子径におよぼす影響	・・・	41
2.3.4.2	ポリアミド酸粒子の調製時の反応温度が粒子径におよぼす影響	・・・	43
2.3.4.3	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	・・・	46
2.3.4.4	反応仕込み濃度が粒子径におよぼす影響	・・・	48
2.4	結言	・・・	51
2.5	引用文献	・・・	52

第3章	ポリイミド粒子の粒子径制御に関する研究	・・・	53
3.1	緒言	・・・	53
3.2	実験	・・・	54
3.2.1	試薬	・・・	54
3.2.2	ポリアミド酸粒子およびポリイミド粒子の合成条件	・・・	54
3.2.3	評価方法	・・・	55
3.3	実験結果および考察	・・・	56
3.3.1	ポリアミド酸粒子とポリイミド粒子の評価	・・・	56
3.3.2	反応溶媒がポリアミド酸粒子の粒子径におよぼす影響	・・・	61
3.3.2.1	溶解度パラメータの算出	・・・	61
3.3.2.2	Hildebrand 溶解度パラメータによる評価	・・・	64
3.3.2.3	Hansen 溶解度パラメータによる評価	・・・	65
3.3.2.4	Hansen 溶解度の寄与率による検討	・・・	67
3.4	結言	・・・	71
3.5	引用文献	・・・	72
第4章	ポリイミド粒子への高機能化および高性能化に関する研究	・・・	73
4.1	緒言	・・・	73
4.2	実験	・・・	75
4.2.1	試薬	・・・	75
4.2.2	ポリイミド粒子の調製	・・・	75
4.2.2.1	(a)法によるアミノ基を有するポリイミド粒子の調製	・・・	75
4.2.2.2	ポリイミド粒子のアミノ基の反応性の評価	・・・	75
4.2.2.3	(b)法によるアミノ基を有するポリイミド粒子について	・・・	76
4.2.2.4	アミノ基を有するポリイミド粒子のジグリシジルエーテルによる表面修飾	・・・	76
4.2.3	アミノ基を有するポリイミド粒子の評価	・・・	76
4.2.4	全芳香族ポリイミド粒子の調製	・・・	77
4.3	結果および考察	・・・	78
4.3.1	(a)法によるアミノ基を有するポリイミド粒子	・・・	78
4.3.2	(b)法によるアミノ基を有するポリイミド粒子	・・・	80
4.3.3	アミノ基を有するポリイミド粒子のジグリシジルエーテルによる表面修飾	・・・	81
4.3.4	全芳香族ポリイミド粒子	・・・	82
4.3.4.1	全芳香族ポリイミド粒子の製造	・・・	82
4.3.4.2	全芳香族ポリイミド粒子の熱特性	・・・	84
4.3.4.3	全芳香族ポリイミド粒子の高機能化	・・・	84

4.4	結言	・・・	86
4.5	引用文献	・・・	87
第5章	高速気流中衝撃法による反応性ポリイミド粒子と球状多孔性シリカゲルとの複 合化	・・・	89
5.1	緒言	・・・	89
5.2	実験	・・・	90
5.2.1	試薬	・・・	90
5.2.2	アミノ基を有するポリイミド粒子の調製	・・・	90
5.2.3	実験装置	・・・	91
5.2.4	実験条件	・・・	92
5.2.5	複合粒子の精製	・・・	92
5.2.6	アミノ基の反応性評価	・・・	92
5.2.7	評価方法	・・・	93
5.3	結果および考察	・・・	94
5.3.1	原料粒子の特性	・・・	94
5.3.1.1	PI粒子の特性	・・・	94
5.3.1.2	多孔性シリカ粒子の特性	・・・	95
5.3.2	ハイブリダイザーによる複合化処理条件の検討	・・・	96
5.3.3	ハイブリダイザーによる多孔性シリカ粒子とPI粒子との複合化処理	・・・	97
5.3.3.1	周速 30 m/s での配合比と処理時間とが複合化におよぼす影響	・・・	97
5.3.3.2	周速 50 m/s での配合比と処理時間とが複合化におよぼす影響	・・・	98
5.3.4	複合粒子の特性	・・・	104
5.3.4.1	複合粒子の反応性	・・・	104
5.3.4.2	複合粒子の比表面積の評価	・・・	105
5.3.4.3	複合粒子の粉体特性	・・・	106
5.4	結言	・・・	107
5.5	引用文献	・・・	108
第6章	遊星ボールミルを用いたポリイミド粒子とカーボンナノチューブとの複合粒子の 開発	・・・	109
6.1	緒言	・・・	109
6.2	実験	・・・	110
6.2.1	試薬	・・・	110
6.2.2	ポリイミド粒子の合成	・・・	110



6.2.3	評価装置	・・・ 110
6.2.4	遊星ボールミル	・・・ 110
6.2.5	複合化処理条件	・・・ 111
6.3	結果および考察	・・・ 113
6.3.1	原料粒子の形態	・・・ 113
6.3.2	ナノ複合粒子の形態評価	・・・ 114
6.3.3	導電性の評価	・・・ 119
6.4	結言	・・・ 125
6.5	引用文献	・・・ 126
第7章	総括	・・・ 127
	本論文の基礎となる発表論文	・・・ 131
	本論文に関係するその他の発表論文	・・・ 132

# 第 1 章 序論

## 1.1 はじめに

高分子材料は身の回りの日用品から高性能な各種機器に至るまであらゆる産業において欠くことのできないものとなっている。その種類、形態や機能は豊富であり他の材料を圧倒している。従来より、高分子材料は粒子として金属やセラミックスなどの他の素材の粒子と同様に幅広く利用されており、医薬、医療、繊維、フィルム、プラスチックの成形加工品、塗料・インキ、粘着剤などに利用され、製品の性能や機能を向上させる役割を担っている<sup>1)</sup>。最近では、精密に粒子径や形態を制御した高性能な粒子や表面を化学修飾した機能性の粒子の開発も行われている<sup>2,3)</sup>。高性能粒子は液晶ディスプレイの明るさの調整<sup>4)</sup>、LED 照明カバー材料の光拡散<sup>5)</sup>、フィルム用ブロッキング防止剤<sup>6)</sup>、化粧品<sup>7,8)</sup>、塗料の艶消し材<sup>9)</sup>等において、機能性粒子は各種診断薬<sup>10)</sup>、選択吸着(除去)材<sup>11,12)</sup>、DDS<sup>10,13,14)</sup>や触媒粒子<sup>15)</sup>などに利用されており、今後さらに用途が広がるとともに市場の拡大も期待できる。

ところで、現在、市販されている高分子粒子の大半は汎用プラスチックを粒子化したものである<sup>16)</sup>。そのため、耐熱性や耐薬品性などの信頼性に関わる性能は金属粒子や無機粒子などと比較すると劣る<sup>17)</sup>。これは、エレクトロニクス、医用、医療、航空・宇宙産業などをはじめとする信頼性を要求される分野での用途展開において改良すべき重要なポイントである。信頼性を向上させる方策として、耐熱性や耐薬品性に優れた芳香族系の高分子材料であるポリアミドを粒子の素材として用いることが注目されている。微粒子化したポリアミドは、一般的な高分子粒子が有する比表面積が大きい、比重が小さい、表面の化学修飾が可能、他の素材との複合化が容易などの特長とポリアミドの特長である優れた耐熱性や耐薬品性を付与することができる。

ポリアミドの概要を次に記す。ポリアミドはプラスチックの中で最も優れた耐熱性<sup>18,19)</sup>、力学的物性<sup>19,20)</sup>、耐電子線・放射線性<sup>21)</sup>、難燃性<sup>22)</sup>などの特性を示す高性能な高分子材料であり、スーパーエンジニアリングプラスチックの代表となっている。また、光学物性<sup>23,24)</sup>や電気的特性<sup>25)</sup>などの優れた機能も有する。しかし、視点を変えるとポリアミドは熔融流動性が悪く、溶媒に溶け難いため、成形加工性に難点がある。これはポリアミドの分子構造が剛直で分子鎖間の強い相互作用によるものである<sup>25,26)</sup>。これまでに検討されている主な成形加工性の向上に関する取り組みは、主鎖骨格にエーテル結合やメチレン結合などの屈曲性を有する構造の導入、或いはメタ位やパラ位の連結を増やし分子構造の直線性を乱すなどが中心である。これはポリアミドの特長である耐熱性や耐薬品性を犠牲にして成形性の向上を図るものである<sup>27-29)</sup>。また、ポリアミドの前駆体で熔融流動性あるいは溶解性のあるポリアミド酸やイソイミドを成形加工したのちイミド化を図るなども検討されている<sup>30-32)</sup>。最近、これらに加えてポリアミド粒子が成形

用の材料として注目されている。サブマイクロメートルあるいはマイクロメートルのオーダーで調製したポリイミド粒子を用いることにより、粉末焼結成形<sup>33,34)</sup>、粉体射出成形や他の粒子や材料との複合体<sup>35)</sup>の成形が可能となると考えられる。さらに、ポリイミド粒子は高分子粒子としての特徴を活かした分子設計が可能であり、反応性や機能性の付与も期待できる。

そこで、本研究ではポリイミド粒子の製造技術の確立と、高機能化および複合化に関する基礎的研究を行った。

## 1.2 ポリイミドの研究概要

ポリイミドは耐熱性や耐薬品性をはじめとする力学的特性、絶縁性<sup>36)</sup>などの多くの優れた物性を有する。そして、これらの優れた物性を活かした新しい用途展開がますます進められることが期待される。その為には、多様な形態のポリイミドが求められる。これまで活用されてきたフィルム<sup>37)</sup>、成形品<sup>38)</sup>や複合材料<sup>39)</sup>以外にも、最近では粒子状のポリイミド<sup>40)</sup>が注目されている。なお、これらのポリイミドに関する技術は日本企業を中心に研究開発がなされており、日本が世界に誇れる技術の一つであると言える<sup>41-45)</sup>。海外において、ポリイミド粒子に関する目立った報告はない。その他に、新たなタイプのポリイミドとして、繊維<sup>22)</sup>、ゲル<sup>46, 47)</sup>、エラストマー<sup>48)</sup>、発泡体<sup>49)</sup>などが開発されている。全てが製品として上市されているわけでないが、高分子材料がとり得ることが可能な大半の形態のポリイミドが出そろっているといえる。ここでは、ポリイミドの特徴、既存のポリイミドの製造方法、用途展開、ポリイミド粒子の製造方法などを概観するとともに、本研究の位置付けを行う。

### 1.2.1 ポリイミドの特徴

ポリイミドはイミド結合(Fig.1-1、Du Pont 社のカプトンフィルム)を主鎖に持つ高分子の総称であり、300℃の高温や過酷な宇宙環境にも耐える高分子材料として1965年にアメリカの Du Pont 社によって上市された高分子材料である<sup>50)</sup>。今日においても、電気・電子産業をはじめ多くの分野で重要な素材として利用されている。一般的にポリイミドは二官能基性化合物間でイミド結合を形成する反応を繰り返す重縮合により合成される。イミド結合はアミノ基あるいはその誘導体と環状の酸無水物あるいはその誘導体との反応によって形成し、ポリアミド酸を経由して二段階で形成する方法<sup>50, 51)</sup>と、一段階<sup>52-57)</sup>で直接にイミド結合を形成する方法がある。また、二段階、一段階ともに、反応溶媒や経由する中間体が異なるなど、様々な条件がある。ここでは、工業的に最も良く使われている代表的なジアミンとテトラカルボン酸二無水物を原料に用いてポリアミド酸を経由してポリイミドを得る二段階合成法を記す。

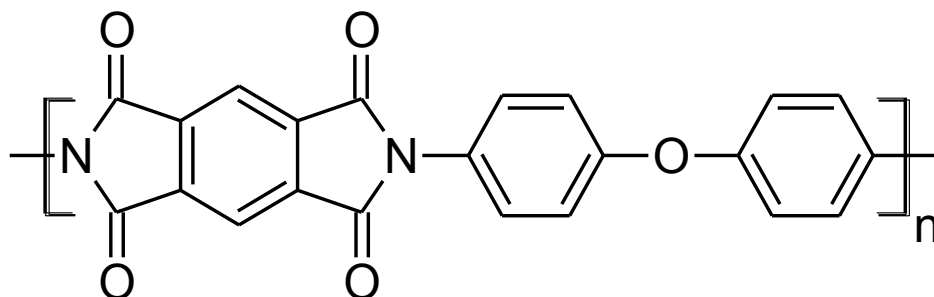


Fig.1-1 Structural formula of Kapton®

### 1.2.2 ポリイミドの製造方法

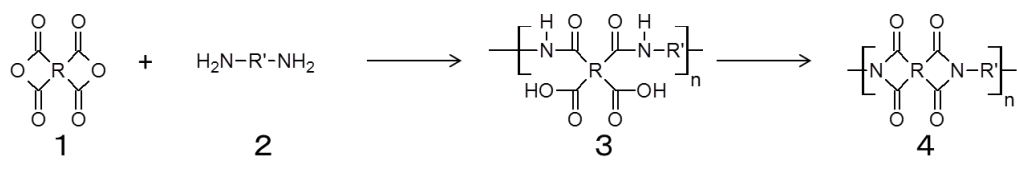
ポリイミドは Fig.1-2 に示すように第一段目の反応でポリアミド酸が合成されて、第二段目のイミド化反応により得られる。第一段目の反応によりジアミンを N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAc)やジメチルホルムアミド(DMF)のような極性溶媒に溶解した後、テトラカルボン酸二無水物を加えて室温下で攪拌することによりポリアミド酸が得られる。なお、テトラカルボン酸二無水物の溶液にジアミンを加えても同様にポリアミド酸を得ることができるが、テトラカルボン酸二無水物がジアミンと反応する前に、溶媒中に含まれる微量の水と反応して失活する可能性が高く、分子量の低下をもたらす危険性がある為に、ジアミンの溶液にテトラカルボン酸二無水物を加える方法が一般的にとられている<sup>50,51)</sup>。

第二段目のイミド化反応(脱水環化反応)において通常ポリアミド酸のフィルムや塗膜などを加熱イミド化法あるいは化学的イミド化法によりポリイミドが得られる。加熱イミド化法は、文字通り加熱処理によるもので、化学的イミド化法は脱水環化試薬で処理してポリイミドを得る方法である<sup>57)</sup>。

加熱イミド化法は、一般的に 250~300℃程度で加熱することによって行われる。通常、ポリアミド酸のフィルムを窒素気流下あるいは減圧下において、100℃で 1 時間、200℃で 1 時間、300℃で 1 時間、加熱処理をしてポリイミドフィルムが生成する<sup>57)</sup>。一般的に、ポリイミドの製造に用いられているジアミン、テトラカルボン酸二無水物は芳香族系のものが多く、前駆体のポリアミド酸が NMP、DMAc や DMF に可溶なために前駆体のポリアミド酸の状態が容易にフィルムが得られる。また、加熱イミド化法は、前駆体のポリアミド酸の分子量が大きく変化するという問題がある<sup>52)</sup>。ポリアミド酸からポリイミドが生成する過程で未反応のアミド結合の切断おこり、分子量低下をもたらす。加熱を続けると、ポリアミド酸の再結合とポリイミドの生成反応が引き続いておこるが、一般的に低分子量のポリアミド酸からは低分子量のポリイミドが、高分子量のポリアミド酸からは高分子量のポリイミドが得られる<sup>58)</sup>。

化学イミド化法はポリアミド酸をカルボン酸無水物と 3 級アミンの混合物などの脱水試薬で処理する方法である<sup>52)</sup>。一般的に、ポリアミド酸フィルムを無水酢酸とピリジンの体積比 1:1 の混合溶媒中に 15 分程度浸漬した後、無水酢酸とピリジンとベンゼンの混合溶媒(1:1:8)で洗浄し 200℃で 1 時間加熱乾燥してポリイミドが得られる。

以上、代表的なポリイミドの製造方法を記した。現在、多くの研究機関や企業で新規に開発が進められている高性能あるいは高機能性ポリイミドの大半はここで記した方法をベースにしている。



1 : Tetracarboxylic acid dianhydride      3 : Polyamic acid  
 2 : Diamine                                      4 : Polyimide

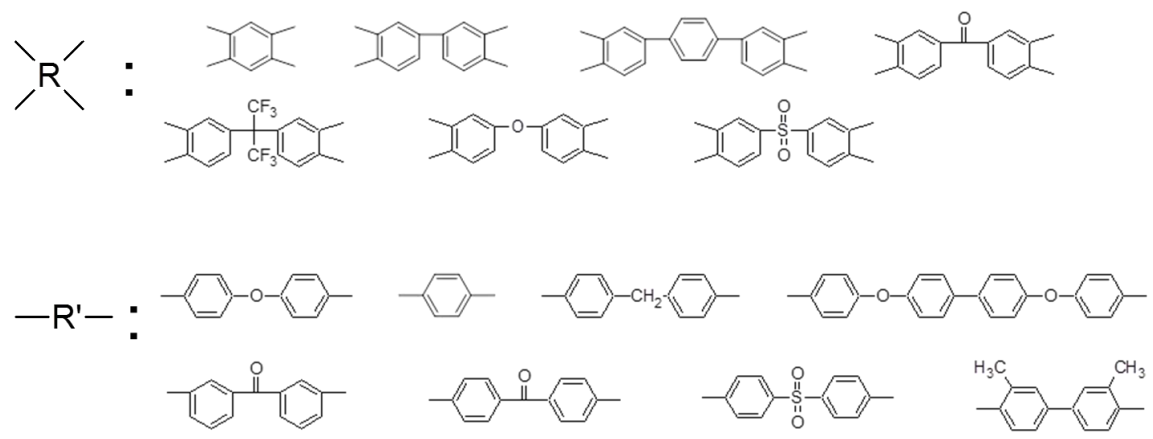


Fig.1-2 Reaction scheme for preparation of polyimide.

### 1.2.3 ポリイミドの工業材料としての用途展開

ポリイミドは、1960年代より本格的に検討が始まり現代に至るまで、高い熱安定性や耐薬品性、あるいは優れた力学的物性を有する種々の構造のものが開発され、航空宇宙用部材<sup>59)</sup>をはじめとして、電子材料<sup>60-64)</sup>、成形材料<sup>65)</sup>など様々な分野で利用されている。大半のポリイミドは高い極性基と多くの芳香環を有しているため、剛直な一次構造および高い分子間力により分子運動性が抑制されている<sup>20)</sup>。当初に開発されたポリイミドは高強度・高弾性率の耐熱材料として注目されたが、加工性に乏しいために、用途が耐熱絶縁ワニスやフィルムに限定されていた。しかし、1980年代から1990年代にかけて精力的に研究がなされ、半導体組み立て材料、プリント回路基板材料、航空宇宙用材料など、耐熱性を要求される先端機能性材料として様々な分野で利用されている。他に例を挙げると、低熱膨張性<sup>66)</sup>、絶縁性<sup>67,68)</sup>や感光性機能<sup>69)</sup>を付与したものは電子材料として、液晶機能を付与したものは液晶表示素子<sup>70,71)</sup>としてディスプレイに、ガスのポリイミド膜への透過速度の差を利用しガス分離膜<sup>72-75)</sup>として、発泡化し熱遮断特性を加えたものは宇宙材料として用途展開がなされている。また、フッ素基を有しかつ有機溶媒可溶のポリイミドはポリイミドの特徴である信頼性を有するとともに、優れた生体適合性を示すことから、医療用材料<sup>76,77)</sup>として期待されている。他にも

様々な用途展開が検討されており、ポリイミドは特に長期信頼性を要求される分野では欠かすことのできない材料となっている。

### 1.3 ポリイミド粒子の製造方法

一般的に、粒子は単分散(粒度分布が狭い)のものが工業的に価値が高く、応用範囲も広い。ポリイミド粒子の開発においても単分散化や粒子径の制御について精力的に検討がなされている。粒子の調製方法は、大きく分けて原子や分子レベルから合成するビルドアップ法と、大きな固体を砕いて小さくするブレイクダウン法の2種類がある。ポリイミド粒子も同様にこれらの方法で調製できる。現在、主に取り組みられているポリイミド粒子の調製方法は、(1)反応時に粒子化させる化学合成的な方法、(2)ポリイミドを溶解した溶液を貧溶媒と混合することによって粒子を再沈殿させる方法、(3)塊状物を機械的に粉碎する方法、の3種類がある。(1)と(2)はビルドアップ法であり、(3)はブレイクダウン法の範疇となる。調製方法によって様々な形態、粒子径や粒度分布の粒子が得られる<sup>78)</sup>。なお、再沈殿とは高分子を適当な溶媒に溶かし、この溶液に対して沈殿剤となる溶液(貧溶媒)を注ぎ高分子のみを沈殿させ、沈殿した高分子と溶液とを分離することで純粋な高分子を得る方法である。

#### 1.3.1 再沈殿法によるポリイミド粒子の調製

ポリアミド酸溶液を攪拌している貧溶媒中に注入してポリアミド酸粒子を再沈殿させ、それをイミド化することによってポリイミド粒子を得ることができる(Fig.1-3)。笠井氏らは、再沈殿法によりナノメートルからサブマイクロメートルのポリイミド粒子や多孔性のポリイミド粒子の調製、さらに粒子への蛍光物質のドーピングを試みている<sup>79,80)</sup>。4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物(6FDA)と ODA を NMP 中で付加重合したポリアミド酸を、注射器などで超音波や攪拌器で攪拌している貧溶媒に注入すると、ポリアミド酸粒子が生成する。貧溶媒は、シクロヘキサンおよび二硫化炭素あるいは双方の混合溶媒に高分子分散剤を添加した溶液が最適である。再沈殿法では、注入溶液の濃度、温度、溶媒種、攪拌速度、界面活性剤の添加、注入速度などの種々の条件を変えることによって、粒子径や形態をコントロールすることが可能であり、約 30～500 nm の範囲の粒子が得られる。イミド化はポリアミド酸粒子の再沈殿後の分散液にピリジンと無水酢酸の混合溶媒(1:1)を加え、室温で数時間攪拌して化学イミド化処理を施した後、加熱するという2段階式が効果的である。なお、ポリイミド粒子はポリアミド酸粒子の粒子径や形態を保持する。また、上記のポリアミド酸溶液に塩化リチウムを添加した溶液を、同様の方法で貧溶媒に注入し、再沈殿してから2段階式でイミド化し、次いで塩化リチウムを温水で洗浄して抜き取ることで多孔性ポリイミド粒子を調製することができる。この方法で得ることのできる多孔性微粒子の粒子径は 500 nm～10 μm であり、空孔径は塩化リチウムの添加量に依存せず 100～500 nm である。



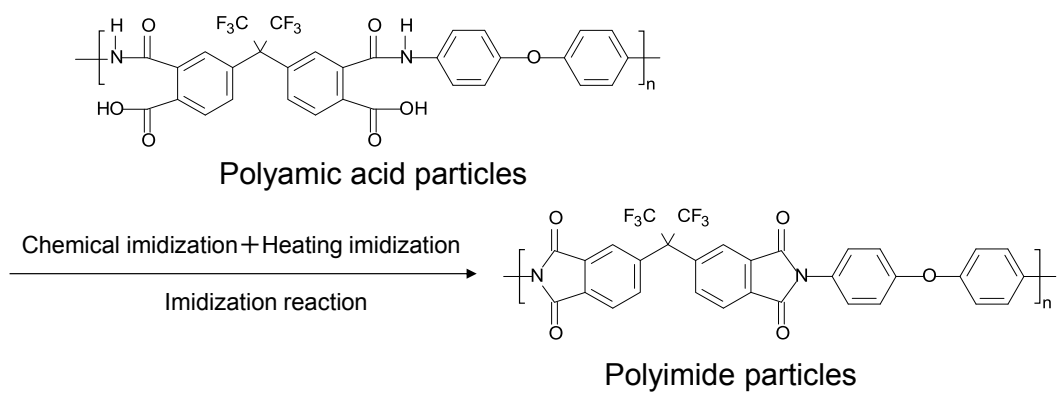
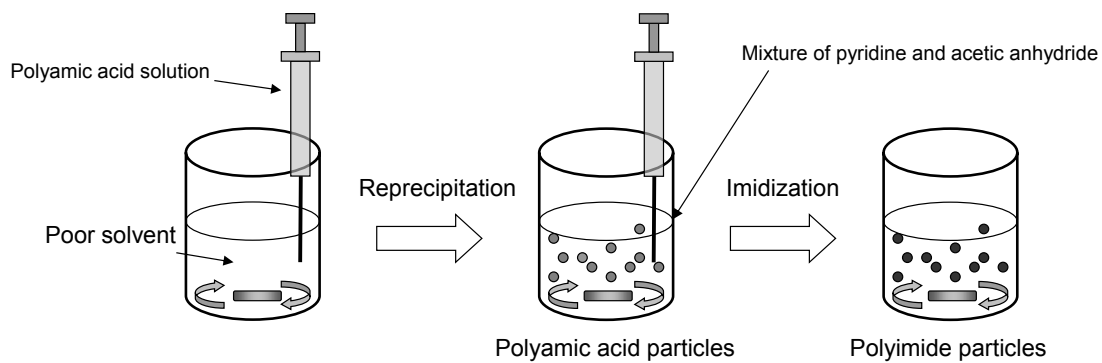


Fig.1-3 Schematic diagram for preparation procedure of polyamic acid particle and polyimide particle by reprecipitation method.

### 1.3.2 イソシアナート法による多孔性ポリイミド粒子の調製

テトラカルボン酸二無水物とジイソシアナートは7員環の中間体を経由して、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以前より知られている<sup>81)</sup>。舘氏らは、テトラカルボン酸二無水物とジイソシアナートを原料に用いて独特な形態の多孔性粒子の調製を行っている<sup>36,82,83)</sup>。1,4-シクロヘキサジイソシアナート(CHDI)とヘキサヒドロピロメリット酸二無水物(HPMDA)のそれぞれのアセトン溶液を混合し、触媒として1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンを加えて室温で1時間超音波照射し、さらに約12時間攪拌するとポリイミド前駆体の粒子が得られる(Fig.1-4)。次に、ポリイミド前駆体粒子をアセトンで洗浄してから、n-ドデカンに分散させ、210℃で5時間還流すると多孔性ポリイミド粒子が調製できる(Fig.1-4)。この多孔性粒子は直径10~20nmの微細な粒子の集合したものである。平均粒径640nm、変動係数6.8%であり空孔サイズは10~30nmである。

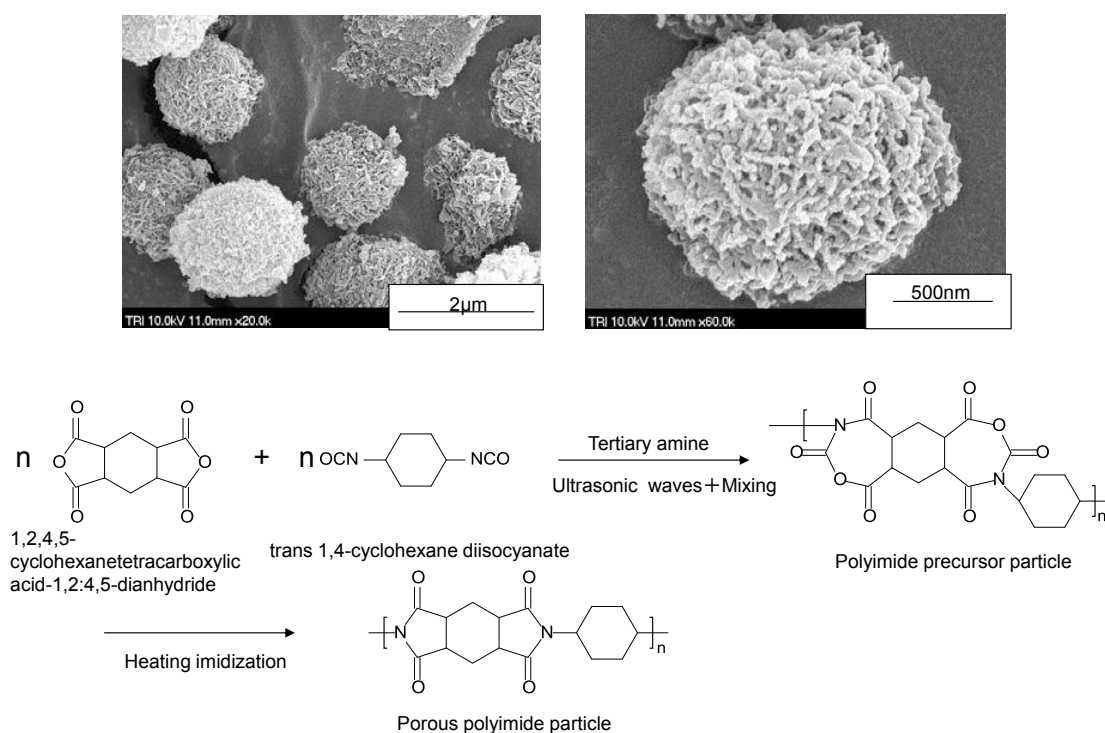


Fig.1-4 Reaction scheme and SEM images of porous polyimide particle by isocyanate method.

### 1.3.3 機械的粉砕によるポリイミド粒子の調製

機械的粉砕によるポリイミド粒子の製造技術についても種々検討されているが、大きく分けて2つの方法がある。1つは粉末成形用の粒子を開発する目的で主に合成的手法と粉砕処理とを組み合わせたもので新規素材開発を目的としている。他方はポリイミドフィルムなどの産業廃棄物を粉砕するマテリアルリサイクルを目的としたものである。粉砕法は粉砕装置を必要とし、ビルドアップ法と比べると得られる粒子径が大きく 10  $\mu\text{m}$  以上のものが大半であり、形態は無定形状で多分散であるが、大量処理が容易である。これらの方法は主に企業を中心に検討されている。以下に開発例を示す。鐘淵化学工業(株)では、固形分濃度を 5~20 %のポリアミド酸溶液を調製し、溶液中にピリジンと無水酢酸を添加して充分攪拌し、数時間静置することによりポリイミド重合体のゲル状物を調製し、次にゲル状物を貧溶媒と共に粉砕し、ポリイミド粒子を分子量が低下することなく簡便に調製できることを報告している<sup>84)</sup>。ユニチカ(株)では、PDA と ODA より得られるポリアミド酸の溶液を加熱して、部分的にイミド化して得たポリアミド酸粒子をいったん常温で圧縮して粒子同士を圧着した後、機械的に粉砕することによって焼結成形用のポリアミド酸粒子を開発している。この粒子は粒子径を 100 メッシュ以下 (150  $\mu\text{m}$ ) にすると非常に流動性がよく、常温で 5 t/cm<sup>2</sup> で成形した後 120~300°C まで昇温しながら焼結してポリイミドを成形することができる<sup>85)</sup>。東レ・デュポン(株)は、ポリイミドフィルムの廃棄物をシュレッダーで裁断した後、ジェットミルにて粉砕し、平均粒子径が 5~200  $\mu\text{m}$  の板状のポリイミド粒子の製造を可能としている<sup>86)</sup>。

しかし、これまでに報告されている多くが研究レベルであり、実用化には至っていない。また、上述の粒子は粒子径や機能などを設計し、各種条件のコントロールの下で調製された微粒子ではない。

#### 1.4. 本研究の目的

ポライミドは、耐熱性、耐薬品性、絶縁性や耐放射線性などにおいて非常に優れた特性を有し、信頼性が著しく高く、スーパーエンジニアリングプラスチックの代表的な存在である。ポライミドは 1965 年に Du Pont 社で上市され、当初は、宇宙産業など限られた分野のみで利用されていた。しかし、1980 年代以降、コンピューター関連技術の進展に連動して、ポライミドのフィルムやコーティング剤が無くてはならない存在となった。現在においても、その地位は変わらず、電子回路材料の絶縁基材、半導体素子の表層の保護膜、多層配線基板の層間絶縁材料などの用途において、ポライミドに代わる素材はない。

最近になって、ポライミドの優れた特徴を活かし、用途として電気自動車、太陽電池、ガス分離膜などの分野への展開、形態としてフィルムやコーティング剤以外に成形品や複合材料、繊維、ゲル、エラストマー、発泡体、粒子などの開発が試みられている。特に粒子は成形材料、機能向上用の添加剤、複合材料として利用できることに加え、官能基や機能性材料による高機能化も容易で、次世代の工業材料として期待できる。しかし、これまで、ポライミド粒子の製造方法、高機能化や複合化について系統だった研究はされていない。

本研究では、ポライミド粒子の単分散化技術や粒子径の制御を目的とした粒子設計および製造技術、またポライミド粒子の応用技術として、粒子表面の高機能化技術の開発、さらに開発したポライミド粒子を用いて他の機能性粒子との複合化についての検討を行い、産業界での利用の可能性を考察した。

以下に、本論文を構成する各章の概要を紹介する。

第 1 章では、本研究の背景および本研究に関する既往の研究をまとめ、本論文の目的と構成について述べた。

第 2 章では、サブマイクロメートルからマイクロメートルの範囲で、単分散で球状のポライミド粒子の製造方法を検討した。まず、ポライミドの前駆体であるポリアミド酸粒子の粒子を調製した後、加熱イミド化によりポライミド粒子の得る方法を検討した。次に、ポリアミド酸の非プロトン極性の溶媒を加熱攪拌しながら沈殿重合によりポライミド粒子を調製する方法について調べた。

第 3 章では、第 2 章で検討したポライミドの前駆体であるポリアミド酸粒子を調製した後、加熱イミド化によりポライミド粒子の得る方法をさらに検討し、粒子径の制御の可能性について検討した。

第 4 章では、ポライミド粒子の高機能化および高性能化の検討を行った。具体的に

はサブマイクロメートルからマイクロメートルのポリイミド粒子への官能基の付与の方法、官能基の反応性、さらにポリイミドの中で最高の耐熱性を示す全芳香族ポリイミド粒子の調製方法と高機能化について検討した。

第 5 章では、第 4 章で検討したマイクロメートルサイズで官能基を有するポリイミド粒子と多孔性シリカゲル粒子を高速気流衝撃法を用いて複合し、反応性を有する耐候性ポリイミド粒子と多孔性シリカゲル粒子との複合粒子の作製を試みた。

第 6 章では、第 2 章で調製したマイクロメートルサイズのポリイミド粒子とカーボンナノチューブ (CNT) とを遊星ボールミルを用いて、乾式でナノメートルオーダーでの複合粒子の作成について検討した。

第 7 章では、本論文の結果を総括した。

## 1.5 引用文献

1. 尾見信三, 佐藤壽彌, 川瀬進, 高分子微粒子の最新技術と用途展開, シーエムシー, 1-2 (1997).
2. H. Kawaguchi, Functional polymer microspheres, *Progress in polymer Science*, **25**, 1171–1210 (2000).
3. M. Okubo, Synthesis of functional polymer particles and its applications, *Kobunshi*, **44**, 281–289 (1995).
4. K. Rindo, A. Yoshimatsu, Utilization of monodisperse polymer particles as spacer particles for liquid crystal display, *KOBUNSHI RONBUNSHU*, **50**, 551–555 (1993).
5. SEKISUI PLASTICS Co. Ltd, Light diffusible composite resin particle, method for producing the same, light diffusible resin composition, and illumination cover, *JP, 2011-94119, A*.
6. NIPPON SHOKUBAI Co. Ltd., Resin particle, preparation thereof, and use thereof, *JP, H08-183807, A*.
7. MORITEX CORP, Surface plasmon resonance measuring device and measuring method, *JP, 2006-045579, A*.
8. T. Okamoto, Y. Matsushita, E. Matsuura, M. Masuda, The preparation of visible emulsions and its applications to cosmetics, *Journal of Society of Cosmetic Chemists of Japan*, **39**, 290–297 (2005).
9. TOYOBO Co.Ltd., Organic lusterless material, *JP, 2011-006505, A*.
10. H. Kawaguchi, Polymeric microspheres having biomedical functions, *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, **38**, 36–41 (2001).
11. I. Ueta, Y. Saito, Needle-type sample preparation devices for gas chromatographic analysis, *BUNSEKI KAGAKU*, **60**, 833–844 (2011).
12. M. Hikata, M. Murata, Biological measurements using polymer particles focussing on clinical diagnostic and research fields, *Kobunshi*, **54**, 550–553 (2005).

13. M. Akashi, T. Akagi, Synthesis and clinical application to drug delivery system of core — corona type polymeric nanospheres, *Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan*, **62**, 520–528 (2004).
14. N. Nishiyama, K. Kataoka, Design of intelligent drug delivery systems for advanced medicine, *Drug Delivery System*, **26**, 29–36 (2011).
15. H. Kawaguchi, Advancement of polymer science recently, *Kobunshi*, **52**, 145–149 (2003).
16. K. Kasai, Preparation of monodisperse polymer colloids, *Kobunshi*, **44**, 290–293 (1995).
17. S. HayashiI, S. Saito, H. Saito, Thermal properties of pressureless-sintered MgO-Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> composites, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **100**, 1109–1112 (1992).
18. 高分子学会編, 高性能芳香族系高分子材料, 丸善, 5 (1990).
19. M. Kakimoto, Edge material and application of polyimide,, *CMC Press*, 38–57 (2006).
20. K. Tashiro, Relationship between structure and mechanical properties of polymer crystals: molecular theory considerations, *KOBUNSHI RONBUNSHU*, **49**, 711–733 (1992).
21. H. Mitui *et al.*, Electrical and mechanical properties of thermoplastics polyimide insulated coaxial cable for use under high temperature and radioactive conditions, *IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials*, **115**, 338–343 (1995).
22. A. Wada, Polyimide fibers, *Sen'i Gakkaishi*, **50**, 119–122 (1994).
23. E. I. du Pont de Nemours and Co, Polyimide composition and method for protecting photoreactive cells, *U.S. Patent 3356648*.
24. Q. Jin, T. Yamashita, K. Horie, R. Yokota, I. Mita, Polyimides with alicyclic diamines. I. Syntheses and thermal properties, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **31**, 2345–2351 (1993).

25. Q. Jin, T. Yamashita, K. Horie, Polyimides with alicyclic diamines. II. Hydrogen abstraction and photocrosslinking reactions of benzophenone-type polyimides, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **32**, 503–511 (1994).
26. S. Takei, Y. Tanabe, Y. Ohki, Electrical conduction in thermoplastic polyimide, *IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials*, **120**, 478–483 (2000).
27. 横山晃, 熱可塑性ポリイミド (特集 エンジニアリングプラスチック--材料改質と成形技術による差別化), *プラスチックスエージ*, **52**, 90–93 (2006).
28. A. Morita, High-Performance Design of Super-Engineering Plastics (Polyimides), *Kobunshi* **55**, 874–877 (2006).
29. M. Hasegawa, Structure and properties of asymmetric biphenyl type polyimides. Homo-and copolymers and blends, *Macromolecules*, **32**, 387–396 (1999).
30. A. Mochizuki, T. Teranishi, M. Ueda, Novel photosensitive polyimide precursor based on polyisoimide using an amine photogenerator, *Macromolecules*, **28**, 365–369 (1995).
31. NITTO DENKO Co., Bonding method with heat -resistant adhesive film, *JP, H07-179840, A* .
32. TEIJIN Ltd., Method for producing polyimide precursor and polyimide, *JP, 2001-302821, A* .
33. UBE Ind Ltd., Manufacturing method of polyimide powder, polyimide powder, polyimide-powder-molded article and its manufacturing method, *JP, 2002-128893, A* .
34. TOYOBO Co. Ltd., Polyimide resin powder and method for producing Polyimide RESIN molding, *JP, 2007-112927, A* .
35. UBE Ind. Ltd., Polyimide powder containing fine carbon fiber and polyimide molded body using the same, *JP, 2011-57739, A* .
36. H. Tachi, K. Asao, K. Yamamoto, Y. Yoshioka, Preparation of porous polyimide particles, *KOBUNSHI RONBUNSHU*, **64**, 50–55 (2007).



37. DU PONT TORAY Co Ltd, E I DU PONT DE NEMOURS & Co, Production method of polyimide film, *JP, 3515792, B* .
38. DU PONT TORAY Co. Ltd., Copolymerized polyimide, copolymerized polyimide resin molding and their production, *JP, 3515792, B* .
39. R. Yokota, Asymmetric aromatic polyimides·advanced materials for aerospace applications, *Kobunshi*, **57**, 747–751 (2008).
40. 浅尾勝哉, ポリイミド微粒子の開発と応用技術-産学官連携による成果 (特集 産学官連携の現状と課題), *粉体と工業*, **40**, 67–75 (2008).
41. BASF Aktiengesellschaft, Preparation of polyimide powder, *U S Patent 4413117* .
42. Nitto Electric Industrial Co. Led., Spherical porous polyimide powder, *U.S. Patent 4520071* .
43. Nitto Electric Industrial Co. Led., Polyimide powder and method for producing the same, *U.S. Patent 4755428* .
44. UBE Ind. Led., Polyimide powder and process for producing powder molded body, *U.S. Patent 5898048* .
45. Osaka Prefectural Government, SumitomoBekelite Co Ltd, Polyamic acid and polyimide microfine particles and process for their production, *U.S. Patent 6187899* .
46. TEIJIN Ltd., Production of polyimide fiber, *JP, H06-33316, A* .
47. J. He, T. Yamashita, K. Horie, Preparation and volume change of polyimide gels, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **199**, 949–954 (1998).
48. T. Nishino, T. Kasazaki, Y. Shibata, J Sakaguch, S. Inoue, Preparation of various polyimide elastomeres and physical properties, *16th Polymer Material Forum*, **16**, 48 (2007).
49. UBE Ind. Ltd., Expanded polyimide and method for producing the same, *JP, 4192451, B* .

50. C. E. Sroog *et al.*, Aromatic polypyromellitimides from aromatic polyamic acids, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **34**, 2069–2086 (1996).
51. G. M. Bower, L. W. Frost, Aromatic polyimides, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, **1**, 3135–3150 (1963).
52. R. A. Dine-Hart, W. W. Wright, Preparation and fabrication of aromatic polyimides, *Journal of Applied Polymer Science*, **11**, 609–627 (1967).
53. M. E. Rogers, M. H. Brink, J. E. McGrath, A. Brennan, Semicrystalline and amorphous fluorine-containing polyimides, *Polymer*, **34**, 849–855 (1993).
54. C. A. Arnold *et al.*, Structure-property behaviour of soluble polyimide-polydimethylsiloxane segmented copolymers, *Polymer*, **30**, 986–995 (1989).
55. T. Kaneda, T. Katsura, K. Nakagawa, H. Makino, M. Horio, High-strength–high-modulus polyimide fibers I. One-step synthesis of spinnable polyimides, *Journal of Applied Polymer Science*, **32**, 3133–3149 (1986).
56. H. Inoue, Y. Sasaki, T. Ogawa, Comparison of one-pot and two-step polymerization of polyimide from BPDA/ODA, *Journal of Applied Polymer Science*, **60**, 123–131 (1996).
57. V. L. Bell, B. L. Stump, H. Gager, Polyimide structure–property relationships. II. Polymers from isomeric diamines, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **14**, 2275–2291 (1976).
58. J. A. Kreuz, Hydrolyses of polyamic-acid solutions, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **28**, 3787–3793 (1990).
59. M. Kakimoto, M. Kakimoto, Ed. Edge Material and Application of Polyimide, *CMC Press*, , 213–227 (2006).
60. K. Kikuchi, K. Soejima, H. Honda, S. Yamamichi, A highly-reliable multi-layer wafer-level Cu wiring technology with resin CMP, *The 22th JIEP Annual Meeting*, **22**, 65–66 (2008).

61. Y. Morita *et al.*, Development of low cost FPCs(No.1), *The 21th JIEP Annual Meeting*, **21**, 23–24 (2007).
62. H. Hirano *et al.*, Three-dimensional passive circuit technology for ultra-compact MMICs, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, **43**, 2845–2850 (1995).
63. K. Tokoro *et al.*, Fabrication Technique of Fine Wiring Structure by Electrodeposited Polyimide, *The 17th JIEP Annual Meeting*, **17**, 109–110 (2003).
64. M. Usui *et al.*, Opto-electronic film using fluorinated polyimide, *The 19th JIEP Annual Meeting*, **19**, 55–56 (2005).
65. UBE Ind Ltd, Polyimide powder and preparation of powder molding, *JP*, 4010594, B .
66. DAINIPPON PRINTING Co. Ltd., Low expansion polyimide, resin composition and article, *JP*, 2007-099951, A .
67. M. Ishii *et al.*, Development of high-density wiring using electrodeposition of polyimide, *The 21th JIEP Annual Meeting*, **21**, 77–79 (2007).
68. M. Ueda, Photosensitive polyimide, *Journal of the society of photographic science and technology of japan*, **66**, 367–375 (2003).
69. K. Fukukawa, M. Ueda, Developments of Photosensitive Polyimides and Photosensitive Polybenzoxazoles, *KOBUNSHI RONBUNSHU*, **63**, 561–576 (2006).
70. H. Ikeda, H. Maeda, M. Yoshida, S. Kobayashi, Alignment of ferroelectric liquid crystals on the polyimide langmuir-blodgett films: application to LCDs, *OYOBUTURI*, **58**, 1084–1089 (1989).
71. M. Nishikawa *et al.*, Synthesis of a novel organic-solvent-soluble polyimide and Its application to alignment film for liquid crystal displays, *Japanese Journal of Applied Physics*, **33**, L810–L812 (1994).
72. K. Okamoto, K. Tanaka, Molecular design of polymeric membranes for gas separation., *Kobunshi*, **42**, 682–687 (1993).

73. H. Kawakami, Fabrication and properties of asymmetric fluorinated polyimide membrane with high gas permeability., *NIPPON KAGAKU KAISHI*, **2001**, 257–265 (2001).
74. J. Suenaga, E. Fujita, Polymer blends of different kinds of thermotropic liquid crystal polyesters., *KOBUNSHI RONBUNSHU*, **47**, 445–449 (1990).
75. S. Yamada, T. Kazuhiro, Permeation and separation of helium through UV-Irradiated aromatic linear polymers, *KOBUNSHI RONBUNSHU*, **40**, 35–40 (1983).
76. Y. Nakayama, T. Matsuda, Surface etching and modification of polymers by excimer laser, *Jinko Zoki*, **23**, 3726–730 (1994).
77. K. Kojima, Y. Imai, E. Mashuhara, Interaction between Polymeric Materials and Tissue, *KOBUNSHI RONBUNSHU*, **34**, 267–273 (1977).
78. K. Asao, Development and application of functional polyimide particles, *Kobunshi*, **57**, 617–620 (2008).
79. Japan Science and Technology Agency, Method for producing porous polyimide –based fine particle, *JP, 4030419, B* .
80. Japan Science and Technology Agency, Rewritable optical memory material using change in fluorescence by photoirradiation or heat treatment, *JP, 4058397, B* .
81. N. D. Ghatge, U. P. Mulik, Polyimides from diisocyanates and dianhydride, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **18**, 1905–1909 (1980).
82. Osaka Prefectural Government, Process for producing porous polyimide film, *JP, 4817165, B* .
83. 舘秀樹, 規合成法によるポリイミド微粒子の調製, *大阪府立産業技術総合研究所報告*, **21**, 17–21 (2007).
84. KANEKA Corp., Polyimide powdery and granular material and its production, *JP, 3544043, B* .

85. UNITIKA Ltd., Powdery polyimide precursor for sinter molding and its production, *JP, H08-109256, A* .

86. DU PONT TORAY Co. Ltd., Polyimide powder and method for producing the same, *JP, 2008-56755, A* .

## 第 2 章 単分散ポリイミド粒子の製造方法

### 2.1 緒言

ポリイミドは耐熱性や耐薬品性に最も優れた高分子材料の一つで、スーパーエンジニアリングプラスチックの代表となっている。ポリイミドは形態が粒子であっても、他の形態のものと同様に優れた物性を示すだけでなく粒子としての特徴を活かし、新しい産業分野を切り開く機能性材料として期待できる。ところで、ナノメートルからマイクロメートルのアクリルや酢酸ビニルなどの汎用高分子の粒子はさかんに研究され、多数が上市されている<sup>1)</sup>。これらの高分子粒子の一般的な特長は、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<sup>2,3)</sup>。しかし、これらの高分子粒子は耐熱性、機械的性質および耐溶剤性に十分でなく、また製造時に添加した分散剤による悪影響などの問題点を有し、高い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、高分子粒子は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。そこで高分子材料の中で最も優れた耐熱性材料であるポリイミドをサブマイクロメートルからマイクロメートルのオーダーで粒子化すれば上記の問題点は容易に解決されると考えられる。

これまでに報告されている、ポリイミド粒子の主な製造方法は、(i)合成反応時に粒子化させる化学合成的な方法、(ii)ポリイミドの塊状物を機械的に粉砕する方法、(iii)溶液を貧溶媒と混合することによって粒子を沈殿生成する方法がある。

一般的に、粒子は単分散のものが工業的に価値が高く、応用範囲も広い。上記の(i)の方法として著者が提案した(a)ポリアミド酸の溶液を加熱処理することによってポリイミド粒子を沈殿生成させる方法<sup>4)</sup>と(b)ジアミンとテトラカルボン酸二無水物の溶液を超音波照射下で反応させてポリアミド酸の粒子を沈殿させてからイミド化する方法がある<sup>5-7)</sup>。前者の方法はサブマイクロメートルオーダーの単分散球状粒子を、後者の方法は主にマイクロメートルオーダーの単分散球状粒子を簡便に製造するのに適している。これに対して、(ii)の機械的粉砕方法は、大量に製造することが可能であるが、粉砕機などの特殊な装置を必要とし、ポリイミド固化物を粉砕する方法とポリアミド酸固化物を粉砕した後イミド化する方法がある。この方法で得られるポリイミド粒子は不定形状で粒度分布のバラツキが大きくなる<sup>8,9)</sup>。また、(iii)の方法はポリアミド酸の溶液を貧溶媒中に加えてポリアミド酸粒子を沈殿生成させたものを加熱することによってポリイミド粒子を得る、あるいは可溶性ポリイミドの溶液を貧溶媒中に加えて沈殿により粒子化させる方法である<sup>10,11)</sup>。条件を整えば非常に微細な粒子を得ることができる。しかし、著者が提案した(a)と(b)の方法で得られるポリイミド粒子の様な単分散で球状のポリイミド粒子を得ることは困難である。

そこで、第 2 章では上記(i)の著者が提案した(a)と(b)の方法により、単分散で球状のポリイミド粒子を合成するため、その合成条件が粒度分布、形状に与える影響を調べた。具体的に

は、

(a)非プロトン極性溶媒のポリアミド酸溶液を攪拌しながら加熱イミド化してポリイミド粒子を沈殿重合する方法

(b)アセトンや酢酸エチルなどの有機溶剤中でジアミンとテトラカルボン酸二無水物と反応させてポリアミド酸粒子を調製し、その後加熱イミド化してポリイミド粒子を製造する方法について検討を行った。

## 2.2 実験

### 2.2.1 試薬

3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA:粉末)は東京化成工業(株)製の試薬特級をそのまま使用した。1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-Q:粉末)とビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(BAPS-M:粉末)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(ODA:粉末)、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル(BAPB:粉末)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-R:粉末)は和歌山精化工業(株)の工業製品をそのまま使用した。N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)およびトルエンはキシダ化学(株)製の試薬特級品をモレキュラーシーブス 4A で脱水して使用した。アセトン、メチルエチルケトン(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(株)製の試薬特級をそのまま使用した。

### 2.2.2 ポリイミド粒子の調製

2.1 節の(i)の(a)と(i)の(b)による方法でポリイミド粒子を調製した。以降それぞれ(a)法、(b)法と略す。

#### 2.2.2.1 (a)法による多分散球状および無定形状のポリイミド粒子の調製

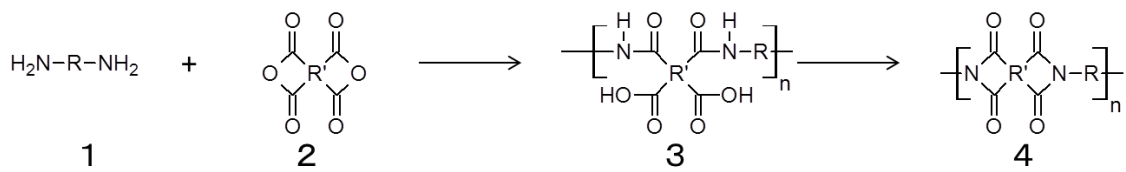
ポリイミドのプレポリマーであるポリアミド酸は、BTDA(0.10 mol)とジアミン(0.10 mol)とを、非プロトン極性溶媒(500 ml)中、常温で 24 時間、窒素ガス下で攪拌して得た。

次に、ポリアミド酸溶液(500 ml)にトルエン(100 ml)を加え、約 4 時間還流した。反応容器は 1000 ml セパラブルフラスコを用い、還流冷却器とセパラブルフラスコとの間にディーンスターク管を付け、錨型攪拌棒により  $6 \text{ s}^{-1}$  で攪拌した。イミド化反応にともない副生成する水はトルエンとの共沸により反応系外のディーンスターク管にトラップし、トルエンはオーバーフローによりフラスコ中に戻した。反応の終了は副生成物である水の生成の有無で判断した。今回、検討した反応の組み合わせ全てにおいて還流開始から約 3 時間で水の生成が終了した。また、還流開始後、約 30 分～約 1 時間で粒子の沈殿が始まった。水の生成が終了してから、更に約 1 時間還流を続けた。

反応終了後、析出したポリイミド粒子をろ過または遠心分離器により分離し、反応溶媒、メタノールおよびアセトンで洗浄することにより精製した。

Fig.2-1 に反応式を Table 2-1 に今回合成したポリイミド粒子の略称および原料と反応溶媒の組み合わせを示す。





1 : Diamine

2 : Tetracarboxylic acid dianhydride

3 : Polyamic acid

4 : Polyimide

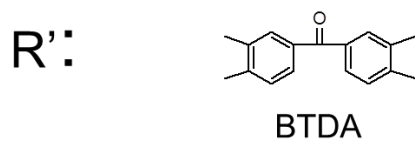
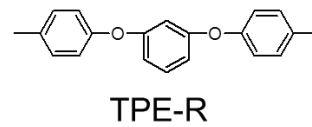
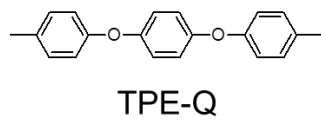
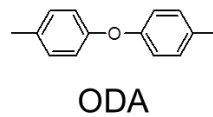
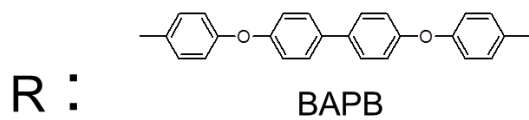


Fig.2-1 Reaction scheme for preparation procedure of polyamic acid particle and polyimide particle by (a) method.

Table 2-1. Preparation of polyimide particles.

Polymer Code	Diamine (mol)	BTDA (mol)	Solvent (ml)	Azeotrope solvent (ml)	$\eta_{inh}(dL/g)^a$
ODA/BTDA/NMP	ODA (0.1)	0.1	NMP (500)	Toluene (100)	0.45
ODA/BTDA/DMAc	ODA (0.1)	0.1	DMAc (500)	Toluene (100)	0.50
ODA /BTDA/DMF	ODA (0.1)	0.1	DMF (500)	Toluene (100)	0.32
BAPB/BTDA/NMP	BAPB (0.1)	0.1	NMP (500)	Toluene (100)	0.64
BAPB/BTDA/DMAc	BAPB (0.1)	0.1	DMAc (500)	Toluene (100)	0.65
BAPB/BTDA/DMF	BAPB (0.1)	0.1	DMF (500)	Toluene (100)	0.32
TPE-R/BTDA/NMP	TPE-R (0.1)	0.1	NMP (500)	Toluene (100)	0.23
TPE-R/BTDA/DMAc	TPE-R (0.1)	0.1	DMAc (500)	Toluene (100)	0.15
TPE-R/BTDA/DMF	TPE-R (0.1)	0.1	DMF (500)	Toluene (100)	0.20
TPE-Q/BTDA/NMP	TPE-R (0.1)	0.1	NMP (500)	Toluene (100)	0.73
TPE-Q/BTDA/DMAc	TPE-R (0.1)	0.1	DMAc (500)	Toluene (100)	0.59
TPE-Q/BTDA/DMF	TPE-R (0.1)	0.1	DMF (500)	Toluene (100)	0.35

a) Inherent viscosity measured at 30°C in concentrated sulfuric acid.



### 2.2.2.3 (b)法によるポリイミド粒子の調製

ポリアミド酸粒子は原料である ODA と BTDA の所定量を個別に反応溶媒に溶解した後、超音波照射下で双方を混合し 10 分間反応させて調製した。得られたポリアミド酸粒子は遠心分離法などによって分離し、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粒子を調製し、粒子径の制御の可能性を検討した。次に、ポリアミド酸粒子をキシレン中に分散し、4 時間還流してポリイミド粒子を得た(Fig.2-3)。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と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。

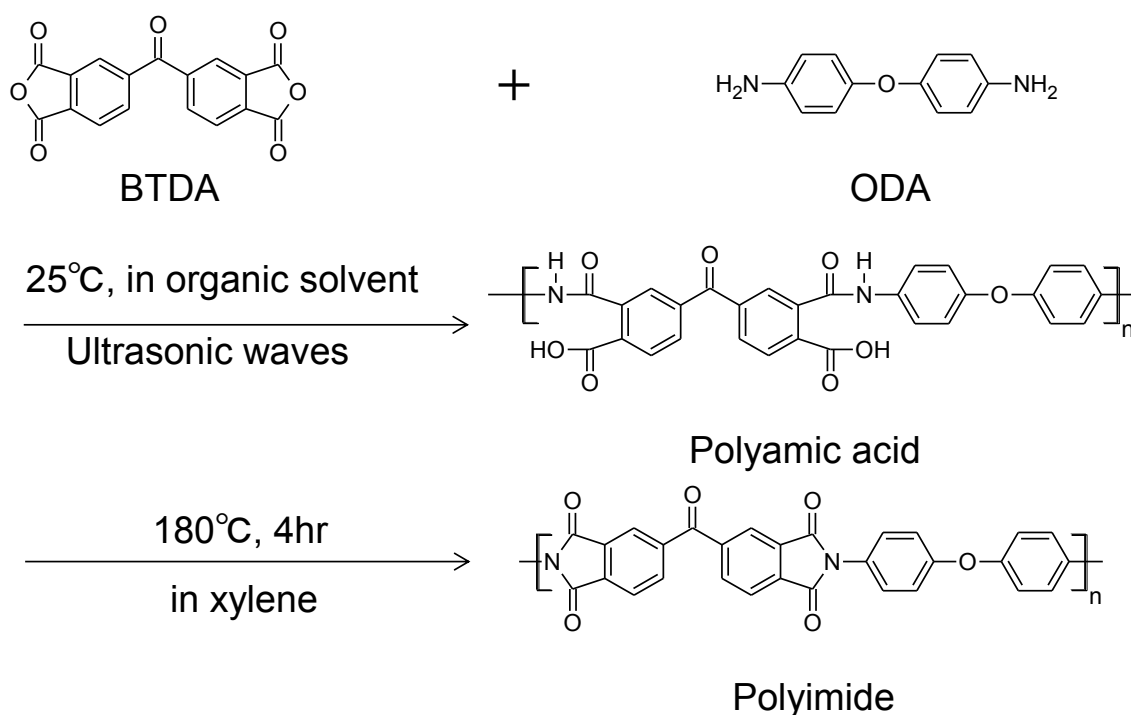


Fig.2-3 Reaction scheme for preparation procedure of polyamic acid particle and polyimide particle by (b) method.

#### 2.2.2.4 ポリイミド粒子の物性評価

粒子の形態は(株)日立製作所社製の高分解能電界放出形走査電子顕微鏡(S-4800)、ニコン社製の走査型電子顕微鏡(ESEM-2700)および(株)日立製作所製の S-2460N 形走査電子顕微鏡で観察し評価した。

赤外吸収スペクトルは(株)パーキンエルマー社製 FT-IR スペクトラムワンを用いて透過法(KBr)により測定した。

熱分解温度(Td)はエスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製の示差熱重量計(TG/DTA320U)を用いて昇温速度 10°C/min、窒素気流中(200 ml/min)で測定した。

ガラス転移温度(Tg)および融解温度(Tm)はエスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製の示差走査熱量計(DSC220CU)を用いて昇温速度 20°C/min、窒素気流中(50 ml/min)で測定した。

平均粒子径とその変動係数は(株)マウンテック社の画像解析式粒度分布測定システム Mac-VIEW を用いて電子顕微鏡写真の画像より求めた。なお、変動係数(CV)は標準偏差( $\sqrt{\sigma^2}$ )を算術平均( $\bar{x}$ )で割ったもので、 $CV = \sqrt{\sigma^2} / \bar{x}$ と定義できる。

ポリイミドの極限粘度は、30°Cの濃硫酸中でウベローデ粘度計により測定した。

## 2.3 結果および考察

2.2 節で記したポリイミド粒子の原料の種類や組み合わせ、反応溶媒などの製造方法はそれぞれ異なり、それによって得られる粒子の形態や特徴も異なる。しかし、合成経路は全て同様でありテトラカルボン酸二無水物とジアミンを原料とし、ポリアミド酸を経由して、それを加熱イミド化によってポリイミド粒子が得られる。

### 2.3.1 (a)法による多分散球状および無定形状のポリイミド粒子の物性評価

本研究で用いた沈殿重合方法は、反応溶媒に可溶であるポリアミド酸を還流してイミド化し、反応溶媒に不溶化したポリイミド粒子を沈殿生成させるものである。また、本法で調製したポリイミド粒子は全て反応溶媒に不溶であった。

NMP 中で調製したポリイミド粒子の広角 X 線回折図を Fig.2-4 に示す。合成した全てのポリイミド粒子が融点を有し(p.35、Table 2-2)、Fig.2-4 と併せて考察すると結晶化度は異なるが、これらのポリイミド粒子は形態に関係なく全て結晶性であることが分かる。また、他の溶媒中で調製したポリイミドも全て結晶性であった。

Fig.2-5 に今回調製したポリイミド粒子の一例について、赤外吸収スペクトルを示す。ポリイミドに特徴的なカルボン酸基の C=O の非対称伸縮振動( $\nu_{asC=O}$  1780  $\text{cm}^{-1}$ )、C=O 変角振動( $\delta_{C=O}$  720  $\text{cm}^{-1}$ )およびイミド基の C-N の伸縮振動( $\nu_{C-N}$  1370  $\text{cm}^{-1}$ )に由来するピークが観測された。他のポリイミド粒子も全て同様の結果を示した。

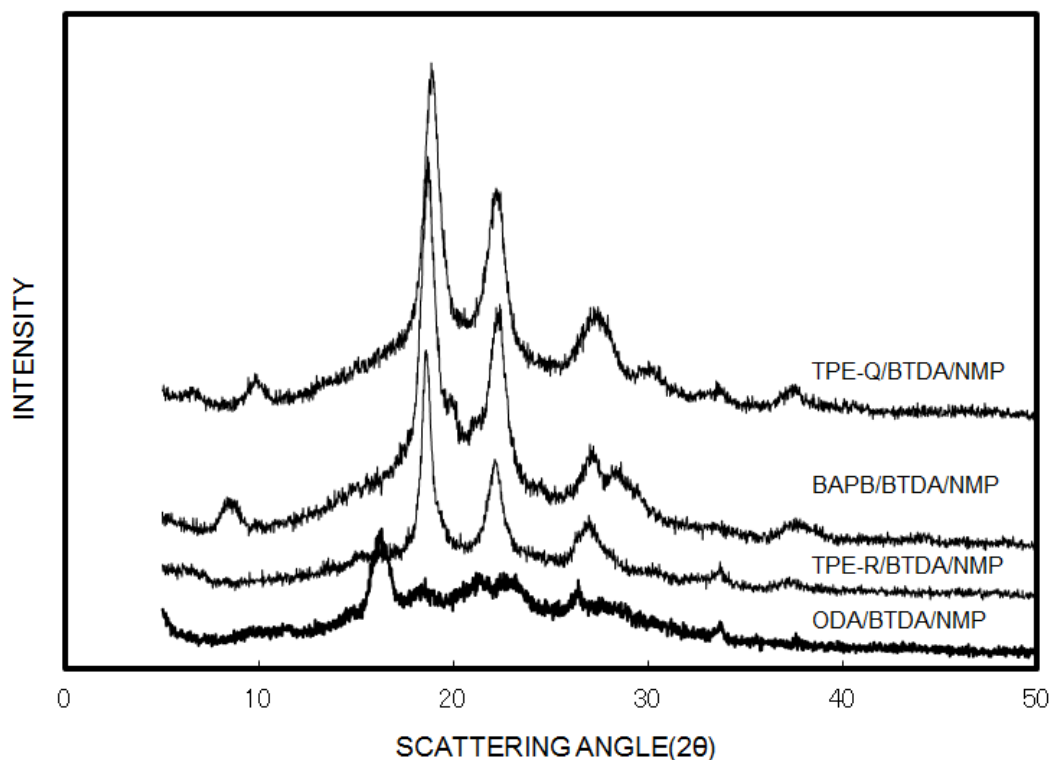


Fig.2-4 Wide-angle X-ray diffractograms of polyimide particles.

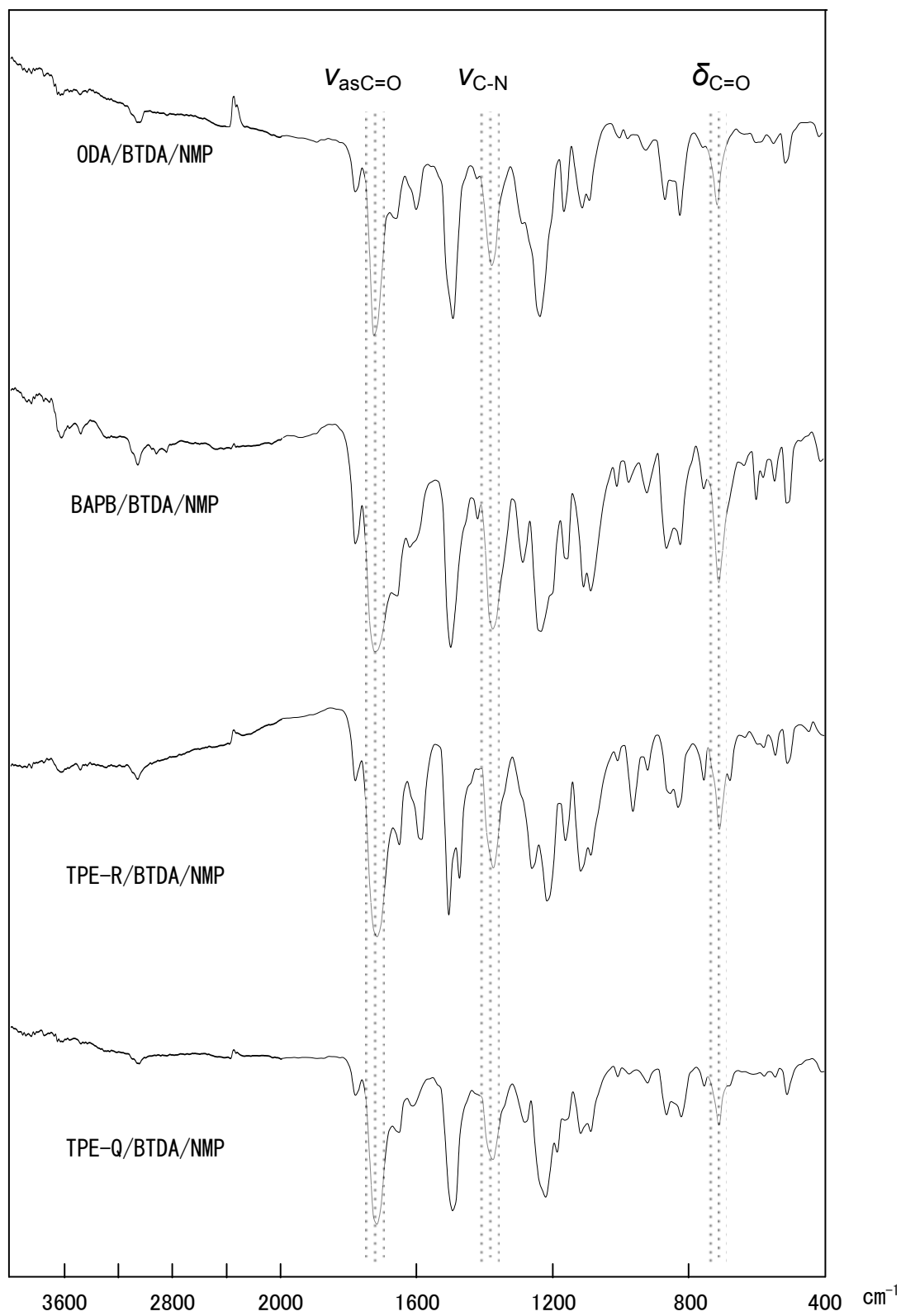


Fig.2-5 FT-IR-spectra of polyimide particles.

2.3.2 (a)法による多分散球状および無定形状のポリイミド粒子の形態に及ぼす因子  
調製したポリイミド粒子の SEM 写真を Figs.2-6～2-9 に示す。

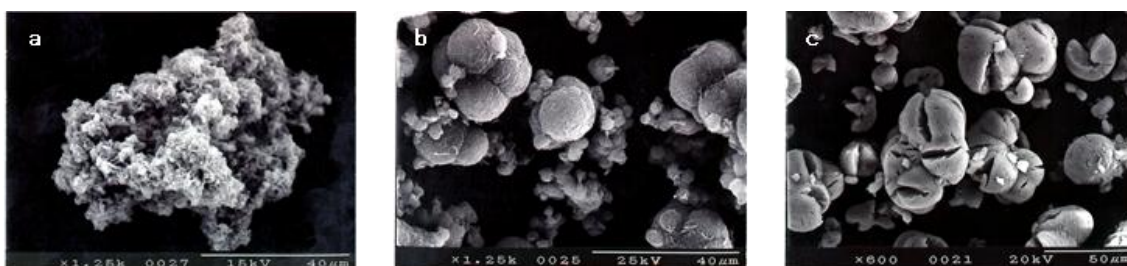


Fig.2-6 SEM images of ODA-BTDA-polyimide particles.

a:OPE/BTDA/NMP    b:OPE/BTDA/DMAc    c:OPE/BTDA/DMF

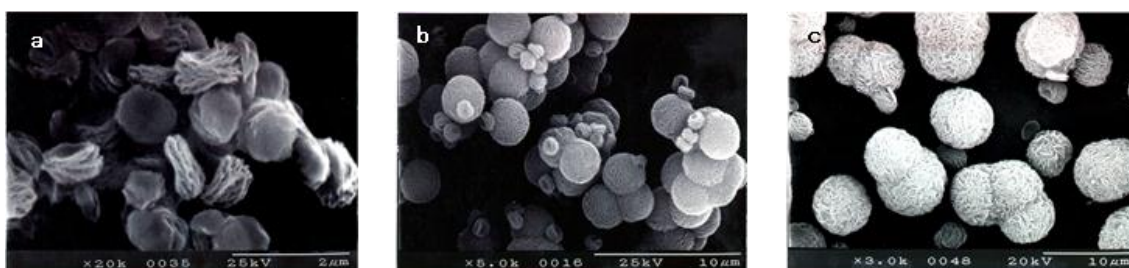


Fig.2-7 SEM images of BAPB-BTDA-polyimide.

a:BAPB/BTDA/NMP    b:BAPB/BTDA/DMAc    c:BAPB/BTDA/DMF

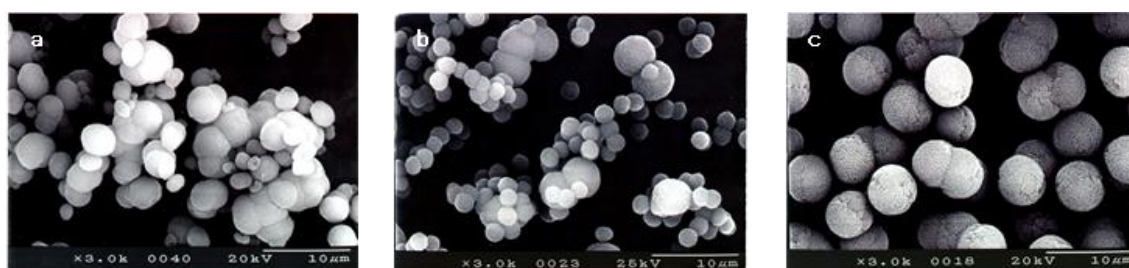


Fig.2-8 SEM images of TPE-Q-BTDA-polyimide particles.

a:TPE-Q/BTDA/NMP    b:TPE-Q/BTDA/DMAc    c:TPE-Q/BTDA/DMF



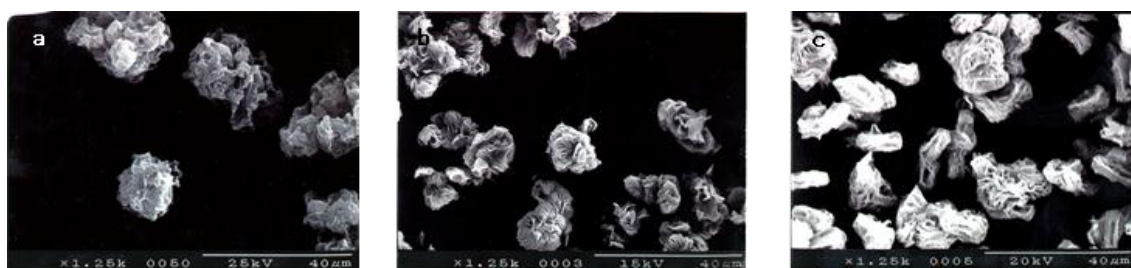


Fig.2-9 SEM images of TPE-R-BTDA-polyimide particles.

a:TPE-R/BTDA/NMP    b:TPE-R /BTDA/DMAc    c:TPE-R /BTDA/DMF

Fig. 2-6は ODA /BTDA/NMP、 ODA /BTDA/DMAc および ODA /BTDA/DMF の形態を示したものである。反応溶媒の種類によって形態は異なるが、基本的に全て無定形状である。また、粒子径はどの場合も1辺が約 20～60  $\mu\text{m}$  であった。

Fig.2-7 は BAPB/BTDA/NMP、 BAPB/BTDA/DMAc および BAPB/BTDA/DMF の形態を示したものである。BAPB/BTDA/NMP は直径約1  $\mu\text{m}$  の円形の薄片が層状に積み重なったパイ状の形態を示した。また、厚さは約 300～500 nm であった。BAPB/BTDA/DMAc および BAPB/BTDA/DMF は共に球状であるが、多分散で凝集または合一をおこなっている。表面はマスクメロン状で特徴的な形態を示した。

Fig.2-8 は TPE-Q/BTDA/NMP、 TPE-Q/BTDA/DMAc および TPE-Q/BTDA/DMF の形態を示したものである。全て球状粒子であった。TPE-Q/BTDA/NMP と TPE-Q/BTDA/DMAc は多分散で凝集または合一をおこなっている。TPE-Q/BTDA/DMF は一部合一を示すが粒径は比較的そろっている。また表面形態は全て前記のポリイミド粒子と同様のマスクメロン状であった。

Fig.2-9 は TPE-R/BTDA/NMP、 TPE-R/BTDA/DMAc および TPE-R /BTDA/DMF の形態を示したものである。全て無定形状粒子であり、どの場合も1辺が 20  $\mu\text{m}$  前後のかなり大きなものであった。

本法で調製したポリイミド粒子の形態は、大きく分けて球状と無定形状であった。粒子生成の過程を下記のように考えることができる。

反応前のポリアミド酸溶液は均一であり、ポリアミド酸分子は反応溶媒中に完全に溶解している(Fig.2-10-a)。加熱によりイミド化反応が始まると、ポリアミド酸分子中に溶媒に非相溶性のイミド骨格が生成してくる(Fig.2-10-b)。反応初期ではイミド骨格が分子内で凝集する。反応の進行に伴い分子間同士でも凝集し粒子核を形成すると考えられる(Fig.2-10-c)。一方、未縮合のポリアミド酸の部分は溶媒との親和性が非常に良いので、粒子核の表面から溶媒中に伸びて広がろうとして粒子表面を覆い表面安定効果をもたらすと思われる。粒子形成初期において、この粒子表面を覆うポリアミド酸の表面安定効果が働けば、粒子間で凝集や合一がおこらず球状粒子として成長し(Fig.2-10-d)、逆に表面安定効果が効果的に働かなかった

場合には、粒子生成初期に粒子同士で凝集や合一をおこし無定形粒子になると考えられる (Fig.2-10-e)。したがって、粒子生成時の初期に粒子表面を覆う安定層の形成が最終的に得られる粒子の形態を左右すると思われる。

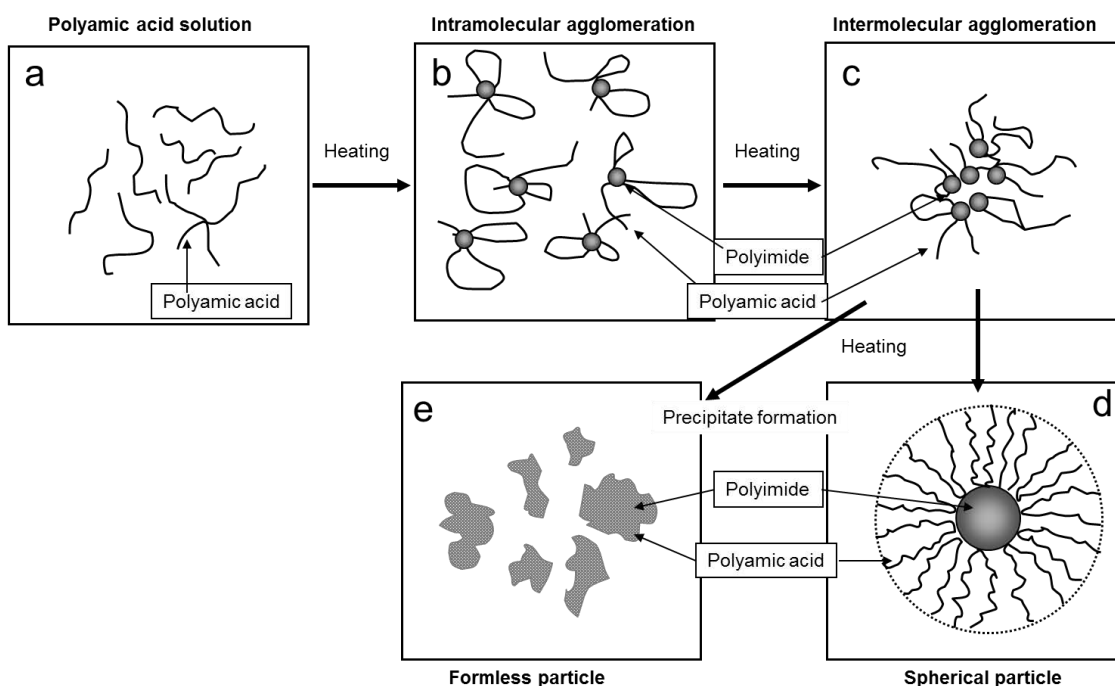


Fig.2-10 Scheme of particles formation process in precipitation of polyimide.

粒子表面の安定層の形成はポリイミドと反応溶媒との親和性およびポリイミドの分子量が起因すると考えられる。Fig.2-11 は本研究で調製したポリイミド粒子の反応溶媒との親和性、分子量、そして形態との関係について示したものである。X軸はポリイミドと溶媒との親和性を示す指標として双方の溶解度パラメータ (SP 値) の差を示し、原点に近いほど親和性がよい事を示す。反応溶媒の SP 値は Hansen 法で、ポリイミドの SP 値は Fedors 法によってそれぞれ計算した値を用いた<sup>12)</sup>。Y軸は分子量の指標としてポリイミドの極限粘度の値を示したもので、値が大きいほど分子量が高くなる。それぞれの値を、球状粒子で得られたものは●で、不定形で得られたものは▲で、パイ状で得られたものは◆でプロットした。図中に示した直線を境界線として、上部が球状粒子に下部が不定形状粒子に分画された。

Fig.2-11 よりポリイミドの極限粘度の値 (Y 軸の値) とポリイミドと溶媒との SP 値の差 (X 軸の値) との比が大きいものほど球状粒子となり易く、比が小さいものほど不定形状粒子となり易い傾向を示すことが分かる。これより、分子量が高く、溶媒との親和性の良い場合は、分子が長く伸び易いため粒子表面を覆う働きをするため粒子が安定化されて、球状粒子が得られ

易くなり、逆に分子量が低く、溶媒との親和性が悪い場合は分子が短く縮み粒子表面を安定化できずに凝集をおこし無定形状粒子になると思われる。

また、Fig.2-11 より得られた粒子の形態が球状になるか、あるいは無定形状粒子になるかの境界線が存在することが分かる。本研究の調製条件では、ポリイミドの極限粘度とポリイミドと溶媒との SP 値の差との比の値が 0.2 付近を境界 (図中に示した破線)として形態が変わることを示した。但し、この値は原料の組み合わせや濃度、攪拌速度などの各種調製条件によって変化すると考えられる。これより、境界線( $Y=0.2X$ )の上部にプロットされたものは表面安定層が形成され、下部にプロットされたものは形成されていないと考えられる。

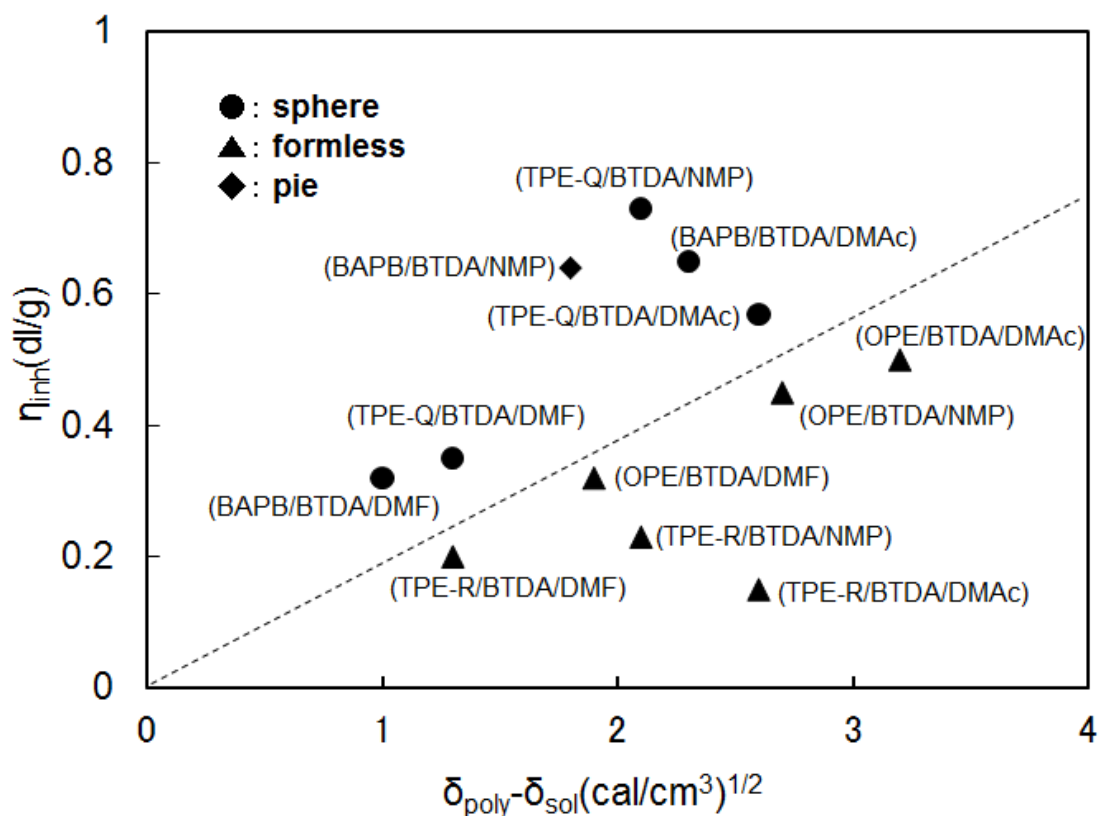


Fig.2-11 Relation between the morphology of the polyimide particles, the inherent viscosity and the difference  $\delta_{poly}$  and  $\delta_{sol}$ .

Table 2-2 に調製したポリイミド粒子の熱的性質を示す。ポリイミド粒子の融解温度(Tm)は 408～480℃、ガラス転移温度(Tg)は 273～309℃であり、また熱分解温度(Td)は窒素中において 548～573℃、空気中において 513～544℃であった。これらの結果より、本方法によって調製したポリイミドは粒子という形態をとっているが、ポリイミドの特長である優れた耐熱性を維持することが分かった。

Table 2-2. Thermal behavior of polyimide particles.

Polymer Code	Tg(°C)	Tm(°C)	Td(in N <sub>2</sub> )	Td(in air)
			10%weight loss(°C)	10%weight loss(°C)
ODA/BTDA/NMP	300	452	562	539
ODA/BTDA/DMAc	307	427	566	544
ODA/BTDA/DMF	309	408	555	535
BAPB/BTDA/NMP	297	453	566	542
BAPB/BTDA/DMAc	293	467	573	528
BAPB/BTDA/DMF	290	451	551	513
TPE-R/BTDA/NMP	375	436	553	539
TPE-R/BTDA/DMAc	378	431	560	539
TPE-R/BTDA/DMF	371	426	548	526
TPE-Q/BTDA/NMP	273	480	550	535
TPE-Q/BTDA/DMAc	283	467	555	510
TPE-Q/BTDA/DMF	273	454	544	510

### 2.3.3 (a)法による単分散で球状のポリイミド粒子の製造に関する検討

#### ～形態に及ぼす因子についての考察～

本法の反応機構は、Fig.2-2 に示すとおりであるが、製造工程の操作は前述の 2.2.2.1 節と同じである。ポリイミド粒子の調製は、反応溶媒に溶解しているポリアミド酸を溶媒中で攪拌しながら加熱イミド化して不溶化したポリイミド粒子を沈殿生成させるものである。前述のとおり、一般的に本法によって得られる粒子は球状か無定形状である。球状のポリイミド粒子が生成する調製条件においても最終的に得られる粒子は、合一や凝集を起こし多分散になることが多い。これは球状の粒子生成過程の初期においては単分散で球状であるが、イミド化反応が進むにしたがって表面安定効果をもたらしているポリアミド酸の層が薄くなり、分散安定効果が失われるために、粒子形成の後半期において粒子間の合一や凝集が生じるためであると考えられる(Fig.2-10)。そこで単分散球状のポリイミド粒子は、球状粒子の生成過程の反応終期においても表面安定効果を維持することによって調製することができると考えられる。安定効果をもたらす方法として分散安定剤などの添加が考えられるが、最終的に得られるポリイミド粒子の物性低下を引き起こす危険性がある。

そこで添加剤を用いずに、表面安定効果を付与する方法として、反応溶媒である NMP、DMF および DMAc などの非プロトン極性溶媒に相溶性の高いポリイミドと球状粒子を形成するポリイミドとの共重合体のポリアミド酸をイミド化させながら沈殿させて、反応終了時に溶媒との親和性の高い相溶性のポリイミドの分子鎖によってポリイミド粒子の表面に分散安定効果を発現させ、合一や凝集が生じない単分散球状微粒子を形成させることを考えた。その概念図を Fig.2-11 に示す。この方法による分散安定効果をもたらされる理由を次のように考えた。一般的に、溶媒と相溶性ポリイミドの分子鎖は溶液中で安定なコンホメーションをとると考えられる。通常それはランダムコイルで、その広がりにはポリイミド分子鎖と溶媒との相互作用とポリイミド鎖の配置のエントロピーの兼ね合いで決まる。良溶媒中では大きく広がり、貧溶媒中では小さなコイルとなると考えられる。このランダムコイルのコンホメーションは、粒子表面の溶媒と相溶性のポリイミド分子鎖においても基本的には同様である。そこで、実際には粒子表面の分散安定層と粒子内部との明確な境界は無いと思われるが、Fig.2-12 のような粒子のモデルを考えた。相溶性のポリイミドの分子鎖が表面に存在するポリイミド粒子同士が接触した場合、接触部分では相溶性のポリイミド分子鎖の濃度が高くなり、さらに相溶性ポリイミドの分子鎖のコンホメーションに歪んで変化が起こる。しかし、その後接触部分へ溶媒が侵入して浸透圧効果による反発力を生み出す。また、歪んだコンホメーションは元の安定な状態に戻ろうとして、粒子同士を引き離す反発力が働き、それぞれの粒子の合一や凝集を抑制されると考えられる。なお、この分散安定効果をもたらす層はポリイミドであるので最終的に得られるポリイミド粒子の物性を損なうことがない。

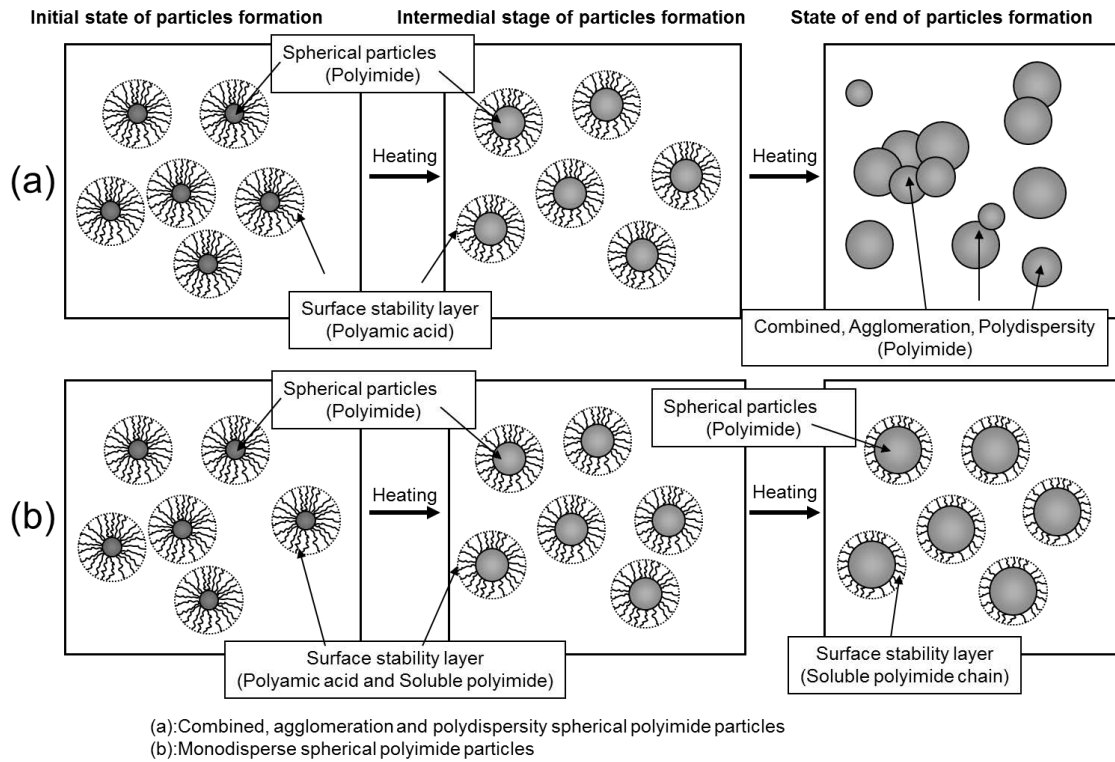


Fig.2-11 Scheme of grain growth process of spherical polyimide particles in precipitation.

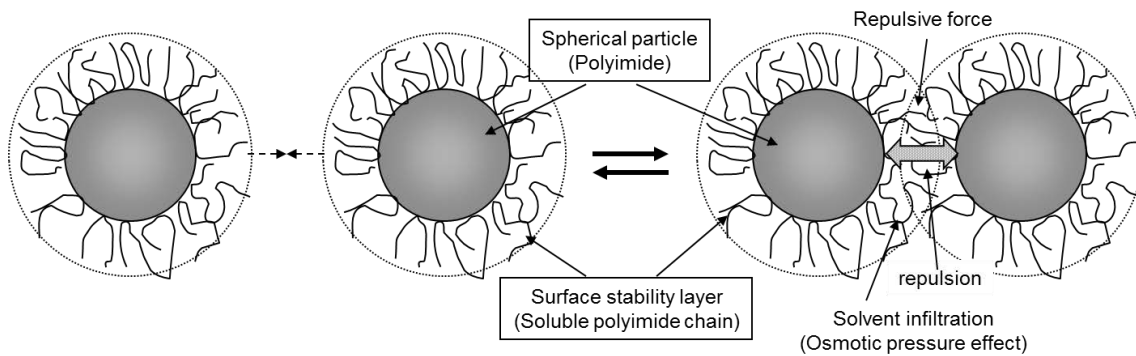


Fig.2-12 Image chart of dispersion stability of copolymerization spherical polyimide particles.

上記の考えにしたがい2.2.2.2節の Fig.2-2 の反応機構に示すポリイミド共重合体の粒子の調製を行った。これまで、TPE-Q と BTDA により球状の粒子は得られるが、反応の終期に合一や凝集により多分散粒子が生ずるあるいは微小な粒子が生じて混在する問題点があると報告されている。一方、BAPS-M と BTDA により得られるポリイミドは溶解性が高く、DMF や

DMAc 中で加熱イミド化しても生成物であるポリイミドは沈殿しない。したがって、Fig.2-2 に示す反応機構は反応溶媒と相溶性の高い可溶性のポリイミドと球状粒子を形成する溶媒に非相溶のポリイミドとの共重合反応で、生成する粒子は双方の共重合体であり、単分散で球状のものが得られる可能性が高いと考えられる。実際に調製したポリイミド粒子の走査型電子顕微鏡写真(SEM)画像を Fig.2-13 に示す。この画像は原料のジアミンである BAPS-M と TPE-Q の比率を変えてテトラカルボン酸二無水物である BTDA と DMF 中で反応させたものであり反応比は Fig.2-13 の図中に示したとおりである。(a)、(b)、(c)が共重合した粒子である。(a)と(b)は球状で非常に粒子径がそろっていることが分かる。(c)と(d)は球状であるが(a)、(b)と比べて合一粒子や微小粒子の比率が高くなっている。これは(a)と(b)の共重合比のバランスがよく、おそらく粒子の生成過程において粒子の核生成期と成長期との明確な分離と成長期における粒子間の凝集や合一の防止が適正になされているためと推察される。なお、これらの粒子の平均粒子径と変動係数は、それぞれ(a)3.88  $\mu\text{m}$ 、4.36%、(b)3.60  $\mu\text{m}$ 、4.54%、(c)4.62  $\mu\text{m}$ 、15.95%、(d)8.79  $\mu\text{m}$ 、13.48%であった。

次に、同様の原料と方法により溶媒に DMAc を用いてポリイミド粒子を調製した。原料の仕込みは BAPS-M(0.05 mol)、TPE-Q(0.05 mol)、BTDA(0.10 mol)および DMAc(500 ml)である。得られたポリイミド粒子の SEM 画像を Fig.2-14(a)に示す。大小 2 種類の粒子が生成し、それぞれで粒子径はそろっている。おそらく反応終了時は単分散の大粒子のみが生成しており、粒子の分離精製のために液温を室温まで低下した際に、加熱時には溶解していたポリイミドの分子鎖が不溶化して沈殿したものと推察される。そこで反応終了後も反応溶液を冷却せずに、加熱した状態でデカンテーションによりポリイミド粒子を分離し、さらに加熱した DMAc とアセトンで洗浄した。得られた粒子の SEM 画像を Fig.2-14(b)に示す。単分散で球状の大粒子のみで小粒子が存在しないことが分かる。おそらく小粒子は加熱された DMAc に溶解したままであり、わずかに沈殿したものがあっても沈降速度の差によりデカンテーションで除去されたものと考えられる。Fig.2-15(b)の粒子の平均粒子径は、7.59  $\mu\text{m}$  で変動係数は 15.83%であった。

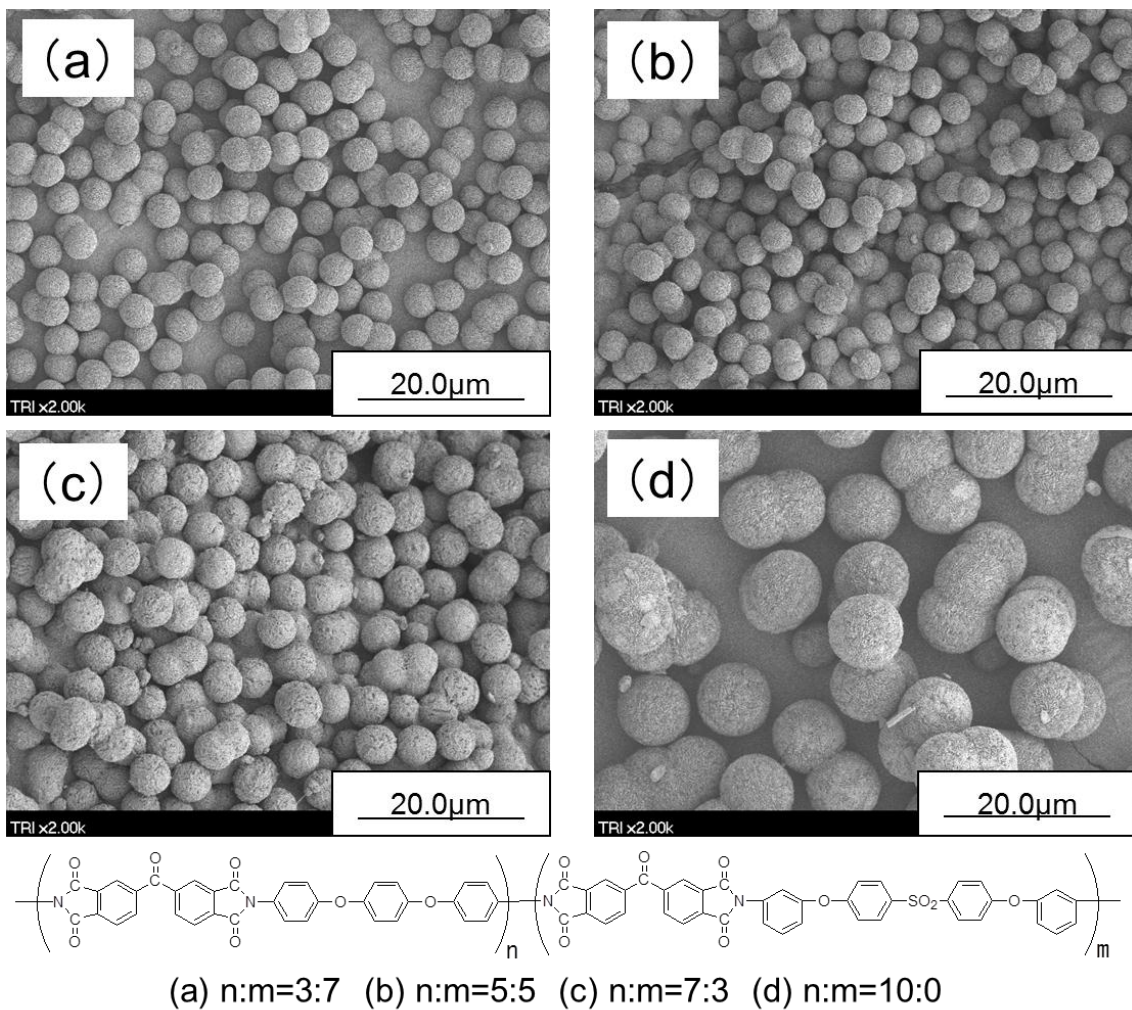


Fig.2-13 SEM images of copolymerization polyimide particles prepared in DMF by heating imidization.





## 2.3.4 (b)法によるポリアミド酸粒子およびポリイミド粒子の調製

### 2.3.4.1 反応溶媒が粒子径におよぼす影響

ODA と BTDA のそれぞれの反応溶液(0.001 mol/50 ml)を室温で混合し、超音波照射(28 kHz)してポリアミド酸粒子を調製した。なお、反応溶媒にはアセトン、MEK、アセトフェノン、酢酸エチル、酢酸メチルを用いた。次に、この粒子を 2.2.2.3 節で示したように、キシレン中に分散し、加熱イミド化してポリイミド粒子を得た。

こうして得られたポリアミド酸粒子とポリイミド粒子の SEM 写真を Fig.2-15 に示す。左側がポリアミド酸粒子で右側がそれに対応するポリイミド粒子である。これらのポリアミド酸粒子およびポリイミド粒子は全て同じ化学構造(Fig.2-3)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粒子の平均粒子径と変動係数を Table2-3 に示す。これより、全ての条件において粒子径が非常にそろっているが、アミド化反応に用いる溶媒によって得られた粒子径が異なり、興味深い結果を示した。反応溶媒が生成する粒子径に及ぼす影響については 3 章で詳細に記す。

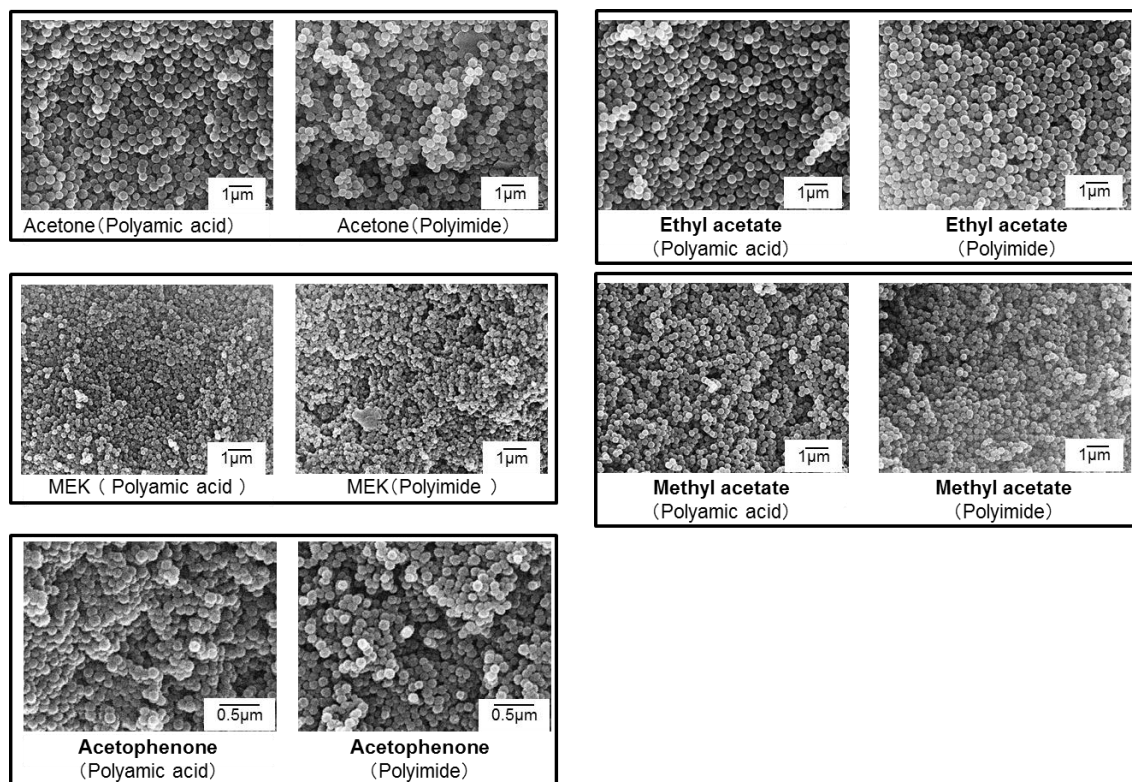


Fig.2-15 SEM images of polyamic acid particles and polyimide particles.  
(Influence of reactive solvent)

Table 2-3. Mean particle size and coefficient of variation of polyamic acid particles.

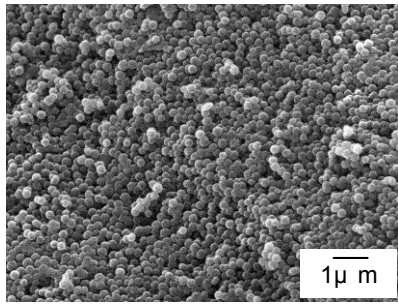
	Mean particle size (nm)	Coefficient variation (%)
Acetone (Polyamic acid)	431	5.50
Acetone (Polyimide)	410	6.41
MEK (Polyamic acid)	204	6.88
MEK (Polyimide)	227	6.40
Acetophenone (Polyamic acid)	124	7.39
Acetophenone (Polyimide)	119	5.86
Methyl acetate (Polyamic acid)	427	3.38
Methyl acetate (Polyimide)	418	4.02
Ethyl acetate (Polyamic acid)	290	4.27
Ethyl acetate (Polyimide)	290	5.88

#### 2.3.4.2 ポリアミド酸粒子の調製時の反応温度が粒子径におよぼす影響

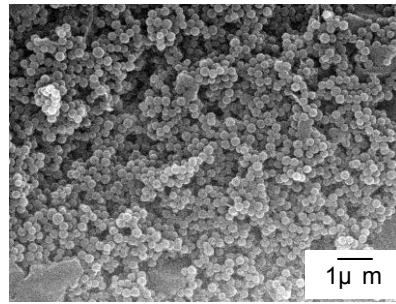
ODAとBTDAのアセトン溶液(0.002 mol/50 ml)を0°C、25°Cまたは47°Cで混合し、超音波照射(28 kHz)してポリアミド酸粒子を調製した。次に、ポリアミド酸粒子をキシレン中に分散し、加熱イミド化した。

各温度で調製したポリアミド酸粒子およびそのイミド化粒子のSEM写真をFig.2-16に示す。左側がポリアミド酸粒子で右側がそれに対応するポリイミド粒子である。このSEM写真より各温度におけるポリアミド酸粒子およびポリイミド粒子の全てが単分散球状粒子であることが観察できる。Fig.2-17は反応温度とポリアミド酸粒子とそのイミド化物の平均粒子径との関係を表したものである。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生成したポリアミド酸の溶解度が増す為に重合反応が進んで分子量が増えることにより沈殿生成する粒子径が大きくなるためであると考えられる。

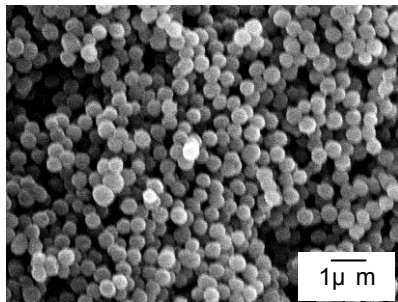
以上の実験結果より、ポリアミド酸粒子はアミド化温度を変えることによって粒子径の制御が可能であることが分かる。



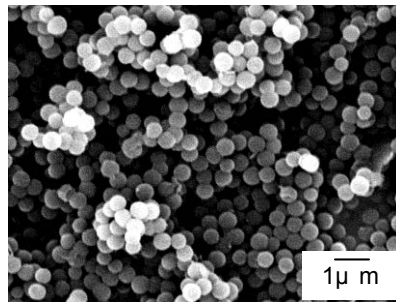
0°C (Polyamic acid)



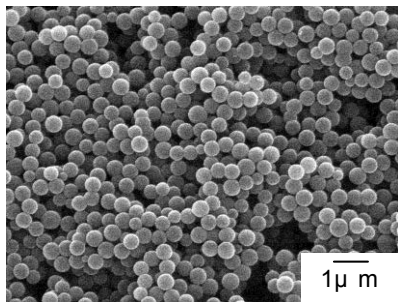
0°C (Polyimide)



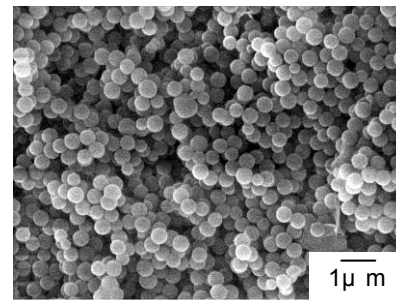
25°C ( Polyamic acid )



25°C (Polyimide)



47°C ( Polyamic acid )



47°C (Polyimide)

Fig.2-16 SEM images of polyamic acid particles and polyimide particles.  
(Influence of reaction temperature)

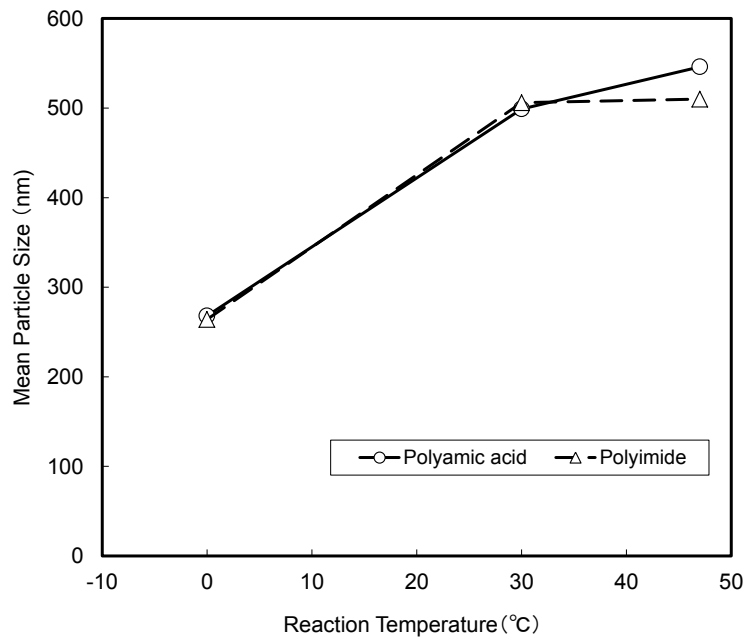


Fig.2-17 Relation between reaction temperature and mean particle size.

#### 2.3.4.3 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

ODAとBTDAのアセトン溶液(0.002 mol/50 ml)を室温下で混合し、28 kHz、45 kHz または100 kHzで超音波照射してポリアミド酸粒子を調製した。次に、この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粒子およびイミド化粒子のSEM写真をFig.2-18に示す。左側がポリアミド酸粒子で右側がそれに対応するポリイミド粒子である。全ての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粒子の直径との関係をFig.2-19に示す。図より超音波周波数の低い時ほど得られる粒子径が大きくなるのが分かる。これは、低い周波数ほど発生するエネルギーが大きくなるため、アミド化の反応速度も促進され、生成する粒子径が大きくなったと考えられる。

以上より反応時に照射する超音波の周波数によってポリアミド酸粒子の粒子径が変化することが分かる。

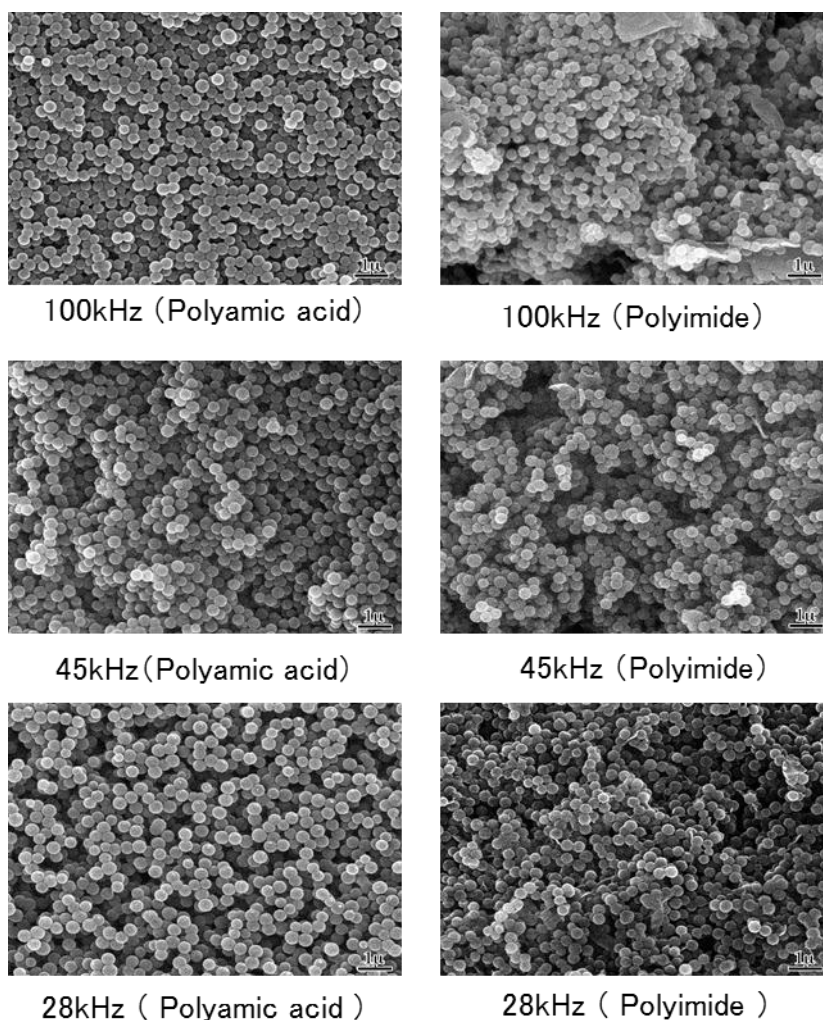


Fig.2-18 SEM images of polyamic acid particles and polyimide particles.  
(Influence of ultrasonic frequency)

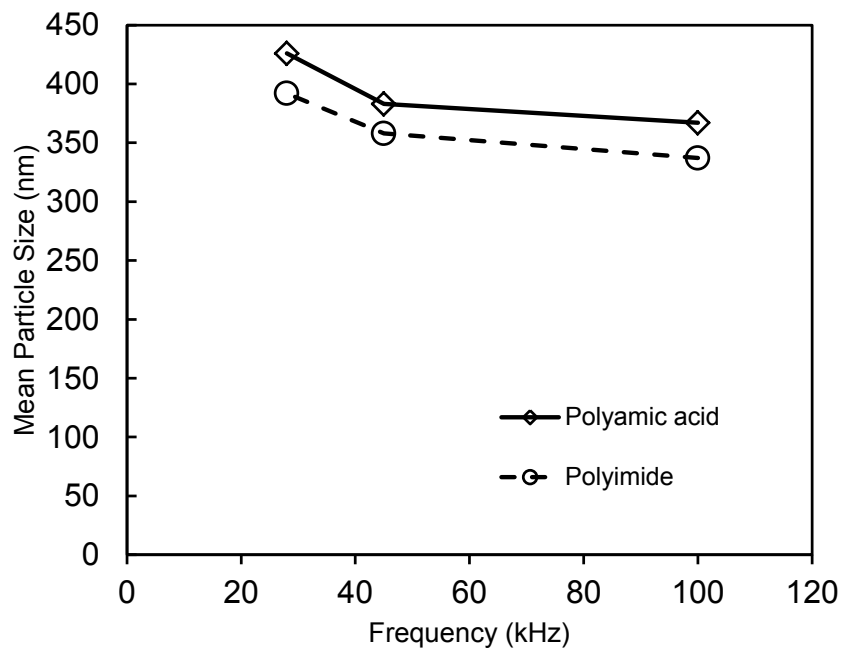


Fig.2-19 Relation between ultrasonic frequency and mean particle size.



#### 2.3.4.4 反応仕込み濃度が粒子径におよぼす影響

ODAとBTDAの一定量(それぞれ0.02 mol、0.010 mol、0.005 mol、0.002 molおよび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、28 kHzの超音波照射下でポリアミド酸粒子を調製し、n-ドデカン中で加熱処理してポリイミド粒子を得た。ODA 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粒子およびそのイミド化粒子の SEM 写真を Fig.2-20 に示す。左側がポリアミド酸粒子で右側がそれに対応するポリイミド粒子である。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 および 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粒子の生成に供されるものと思われる。

Fig.2-21 に反応濃度とポリアミド酸粒子の平均粒子径との関係を示す。平均粒子径は SEM 画像から計測したものである。均一系と不均一系とで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粒子生成が認められる。これは高濃度で効率的に単分散球状のポリイミド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粒子はイミド基に基づく  $1780\text{ cm}^{-1}$  と  $720\text{ cm}^{-1}$  付近に特性吸収を示し、アミド基に基づく  $3300\text{ cm}^{-1}$  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。

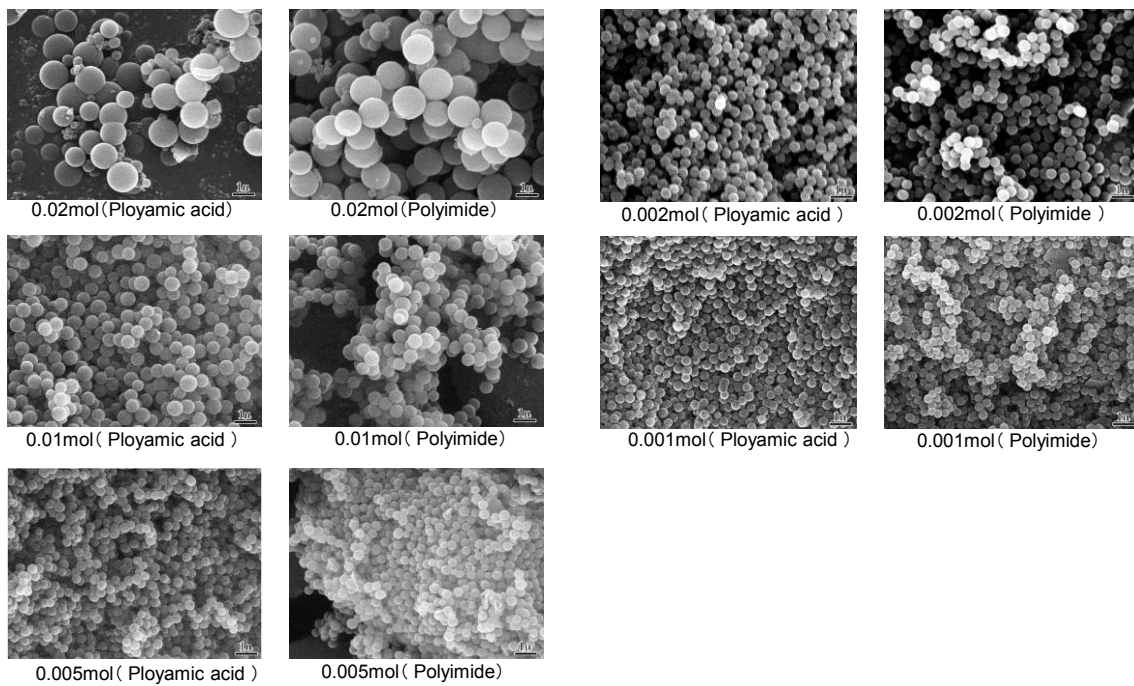


Fig.2-20 SEM images of polyamic acid particles and polyimide particles.  
(Influence of monomer concentration)

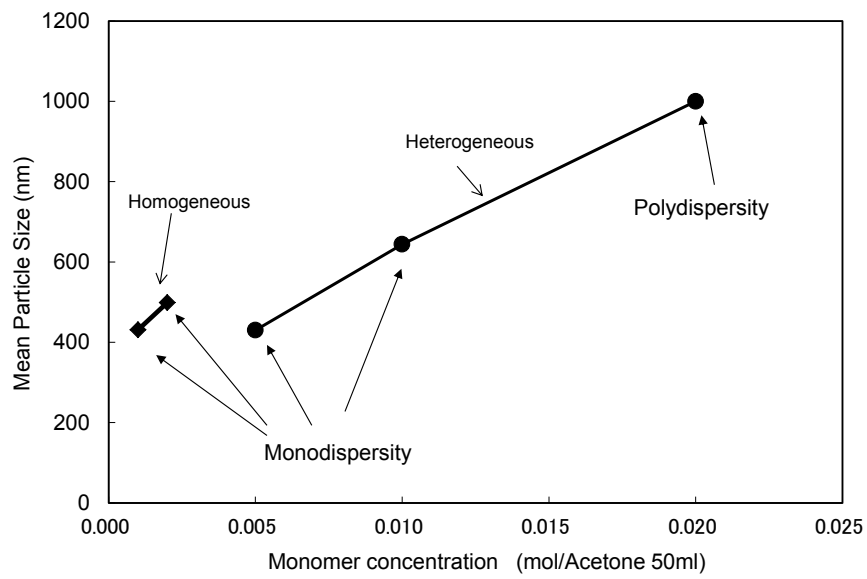


Fig.2-21 Relation between monomer concentration and mean particle size.

## 2.4 結言

非プロトン極性溶媒に相溶性のポリイミドと非相溶性のポリイミドとの共重合体をイミド化させながら沈殿させることによって((a)法)、単分散で球状ポリイミド粒子が得られることが分かった。溶媒に非相溶性で単独で球状の粒子を生成する構造のポリイミドと相溶性の構造のポリイミドとの共重合において、合一や凝集が低減され単分散で球状粒子を得ることができた。これは、粒子形成過程において、その粒子表面に相溶性のポリイミドの分子鎖が表面安定層を形成して分散安定効果をもたらすためであると考えられる。

次に、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を原料に用い、超音波照射しながら沈殿重合することによって、サブマイクロメートルのオーダーでポリアミド酸粒子を調製し、それを加熱イミド化する((b)法)ことによって容易にポリイミド粒子を製造できることが分かった。ポリアミド酸粒子の粒子径は反応溶媒、超音波の周波数、反応温度および原料の濃度を変えることによって、変化することが分かった。また、ポリアミド酸粒子はイミド化しても粒子径および形態はほとんど変化しなかった。これらの特性を利用することによってポリイミド粒子の粒子径を制御できる可能性があると考えられる。

## 2.5 引用文献

1. K. Kasai, Preparation of Monodisperse Polymer Colloids., *Kobunshi*, **44**, 290–293 (1995).
2. H. Kawaguchi, Functional Polymer-microspheres, *Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan*, **42**, 922–931 (1984).
3. M. Okubo, Synthesis of Functional Polymer Particles and Its Applications., *Kobunshi*, **44**, 286–289 (1995).
4. K. Asao, K. Yamamoto, Y. Yoshioka, H. Tachi, W. Okada, Preparation and morphological control of polyimide particle by precipitation polymerization method, *Journal of Network Polymer, Japan*, **27**, 189–190 (2006).
5. 浅尾勝哉, ナノポリイミド微粒子の調製とサイズコントロール, 大阪府立産業技術総合研究所報告, **20**, 69–73 (2006).
6. K. Asao, Y. Yoshioka, Preparation of monodisperse fully aromatic polyimide particles, *58th SPSJ Annual Meeting*, **58**, 2Pd110 (2009).
7. K. Asao, Y. Yoshioka, Preparation and surface functionalization of fully aromatic polyimide particles, *The 18th SPSJ Polymer Materials Forum*, **18**, 1PC17 (2009).
8. KANEKA Corp, Novel aromatic polyimide powder and its production, *JP, H08-100062, A* .
9. Osaka Prefectural Government, INOAC CORPORATION, Production of polyimide, *JP, 3080465, B* .
10. Japan Science and Technology Agency, Method for producing porous polyimide – based fine particle, *JP, 4030419, B* .
11. Japan Science and Technology Agency, Rewritable optical memory material using change in fluorescence by photoirradiation or heat treatment, *JP, 4058397, B* .
12. E. A. Grulke, Solubility parameter values, *Polymer Handbook 4th Edition*, , VII675–714 (2003).

## 第3章 ポリイミド粒子の粒子径制御に関する研究

### 3.1 緒言

第1章および第2章で記したがポリイミド粒子の製造方法は、再沈殿法<sup>1,2)</sup>や沈殿重合法<sup>3-7)</sup>など、ビルドアップによる方法を中心に提案されている。得られる粒子の形態、粒子径や粒度分布は調製方法によって異なる。

第2章2.2.2.3節では、著者が開発してきた手法;“ジアミンとテトラカルボン酸二無水物のそれぞれの溶液を超音波照射下で混合してポリアミド酸粒子を沈殿重合し、次にそれを加熱イミド化してポリイミド粒子を合成する方法”について、その合成条件がポリイミド粒子の粒度分布と形状に与える影響について検討した<sup>5-7)</sup>。その結果、この方法で得られるポリイミド粒子の粒子径と形態は前駆体のポリアミド酸粒子のそれらに依存することがわかった。したがって、ポリイミド粒子の粒子径と形態はポリアミド酸粒子の沈殿重合時に決まる。また、ポリアミド酸粒子は重合条件によって得られる粒子径が変化する。具体的には、(i)反応に用いる溶媒の種類によって得られる粒子径が異なる、(ii)反応温度が高いほど粒子径が大きくなる、(iii)反応時に照射する超音波の周波数が高いほど粒子径が小さくなる、(iv)原料の濃度によって粒子径が異なる、などの現象を示した。以上の現象を利用すればポリイミド粒子の粒子径制御が可能になると考えられ、今後ポリイミド粒子の応用展開を図るにあたって興味深い結果である。なかでもアミド化反応に用いる溶媒の違いが粒子径に大きく影響をおよぼした。粒子径におよぼす因子が解明されると、粒子径を任意に制御できると考えられる。そこで、本章ではポリアミド酸粒子の沈殿重合に用いる反応溶媒が粒子径におよぼす影響について、Hansen が提唱する溶解パラメータを用いて検討した<sup>8,9)</sup>。

## 3.2 実験

### 3.2.1 試薬

3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA:粉末)は東京化成(株)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(ODA:粉末)は和歌山精化工業(株)製の工業製品をそのまま使用した。アセトン、MEK(メチルエチルケトン)、アセトフェノン、酢酸メチル、酢酸エチルおよびn-ドデカン(キシダ化学(株)製の試薬特級)をそのまま使用した。

### 3.2.2 ポリアミド酸粒子およびポリイミド粒子の合成条件

超音波発生装置(株)ヴェルヴォククリア社製 VS-100III)の水浴に固定した容量 100 ml のサンプル瓶中にあらかじめ ODA 溶液 25 ml を入れ、そこに同濃度の BTDA の溶液 25 ml を、滴下ロートを用いて 10 ml/s で加えて 25°C、周波数 28 kHz、高周波出力 100 W で 10 min 間超音波照射しポリアミド酸粒子を合成した。反応装置の概略図を Fig.3-1 に記す。アミド化反応の反応溶媒にはアセトン、MEK、アセトフェノン、酢酸メチルおよび酢酸エチルを用いた。ODA と BTDA の濃度は上記の全ての溶媒について 0.02 mol/l、0.01 mol/l および 0.005 mol/l で調製し、完全に溶解したものを等モルで反応に用いた。

生成したポリアミド酸粒子を遠心分離器で単離し、反応溶媒を用いて 2 回洗浄して精製した。次に、ポリアミド酸粒子を n-ドデカン中に分散し、約 180°C で 4 時間、加熱攪拌してポリイミド粒子を得た。反応後、ポリイミド粒子を遠心分離器で単離し、n-ヘキサンで繰り返し洗浄してから減圧乾燥した。

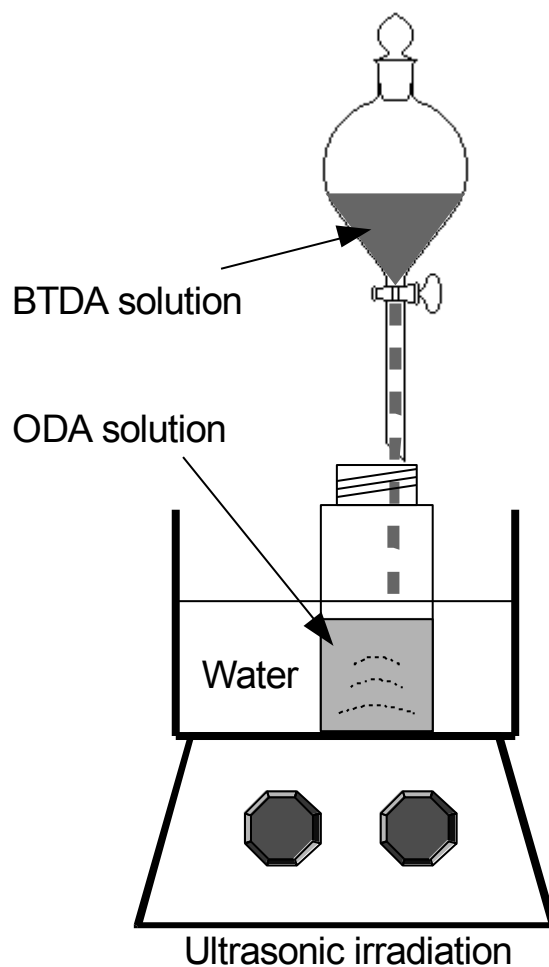


Fig.3-1 Schematic diagram of experimental apparatus.

### 3.2.3 評価方法

粒子の形態は(株)日立製作所社製の高分解能電界放出形走査電子顕微鏡(S-4800)を用いて観察した。

赤外吸収スペクトルは(株)パーキンエルマー社製 FT-IR スペクトラムワンを用いて透過法(KBr)により測定した。

熱分解温度はエスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製示差熱重量計 TG/DTA320U を用いて昇温速度 10°C/min、窒素気流中(200 ml/min)で測定した。

ガラス転移温度はエスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製示差走査熱量計 DSC220CU を用いて昇温速度 20°C/min、窒素気流中(50 ml/min)で測定した。

平均粒子径および変動係数は(株)マウンテック社の画像解析式粒度分布測定システム Mac-VIEW を用いて電子顕微鏡写真の画像より求めた。



### 3.3 実験結果および考察

#### 3.3.1 ポリアミド酸粒子とポリイミド粒子の評価

ポリアミド酸粒子およびポリイミド粒子の合成反応のスキームを Fig.3-2 に示す。

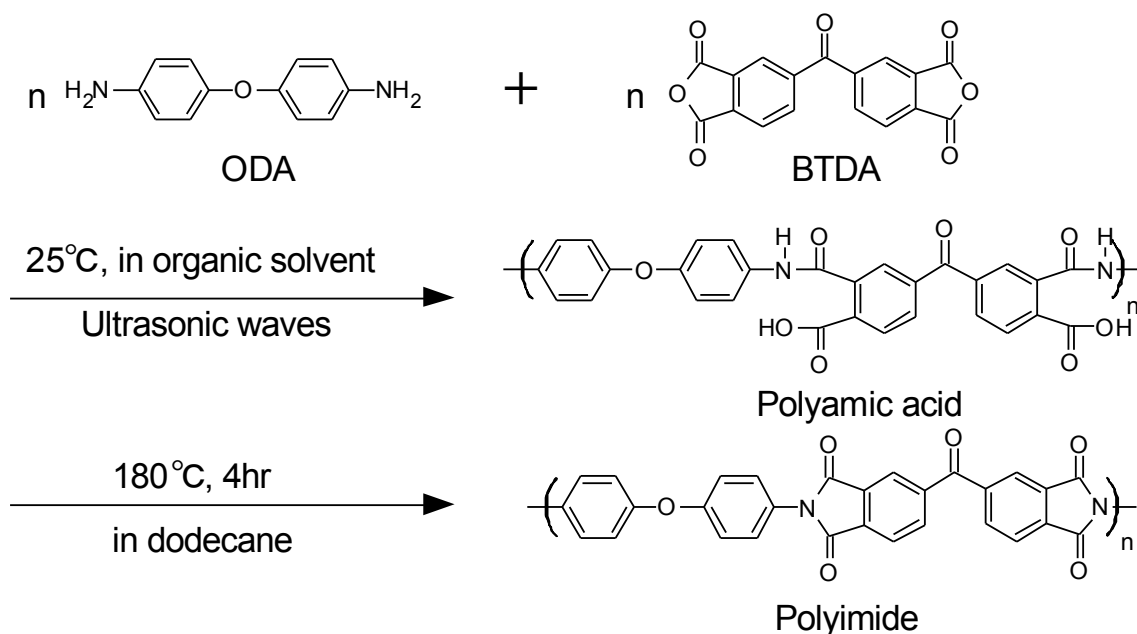


Fig.3-2 Reaction scheme of polyamic acid particle and polyimide particle.

今回合成したポリアミド酸粒子およびポリイミド粒子は全て同じ化学構造であり全てのポリアミド酸粒子の赤外吸収スペクトルにおいてアミノ基に基づく吸収が  $3300\text{ cm}^{-1}$  付近と  $1650\sim 1515\text{ cm}^{-1}$  に見られた。イミド化するとこれらの吸収は消失し、イミド骨格に帰属される吸収が  $1780\text{ cm}^{-1}$  と  $720\text{ cm}^{-1}$  に確認できた。以上より、ポリアミド酸粒子が完全にイミド化されていることが確認できた。また、今回合成したポリイミド粒子のガラス転移温度は  $320\pm 3^{\circ}\text{C}$ 、熱分解温度は  $550\pm 3^{\circ}\text{C}$  であり、試料間での差異がなく優れた熱特性を示した。

Tables 3-1~3-3 に ODA と BTDA の濃度とそれぞれ  $0.02\text{ mol/l}$ 、 $0.01\text{ mol/l}$  および  $0.005\text{ mol/l}$  の等濃度で合成したポリアミド酸粒子およびポリイミド粒子の走査型電子顕微鏡画像 (SEM 画像) を、Table 3-4 に SEM 画像より求めた平均粒子径と変動係数との数値を示す。大半の粒子がサブマイクロメートルからマイクロメートルサイズの球状であり粒子径分布が狭く、またポリアミド酸粒子は形態や粒子径をほとんど変えずにイミド化されていることが分かる。これらの結果より、原料濃度  $0.02\text{ mol/l}$  で酢酸エチルを溶媒に用いた場合では生成した粒子が広い粒子径分布を示したが、他の条件では原料の濃度や溶媒の種類にかかわらず粒子径の比較的そろった球状粒子が得られている。また、使用した溶媒によって生成した粒子径が異なっていることが分かる。

Table 3-1. SEM images of polyamic acid particles and polyimide particles synthesized with charge of 0.02 mol/l.

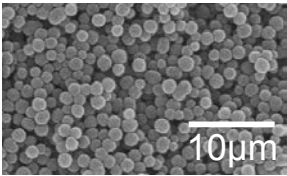
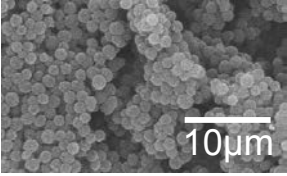
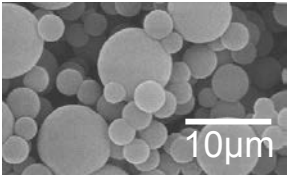
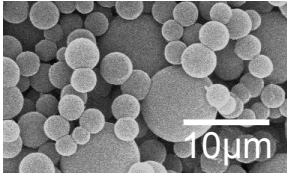
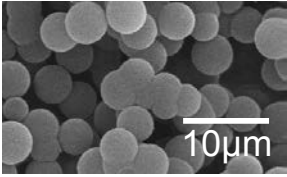
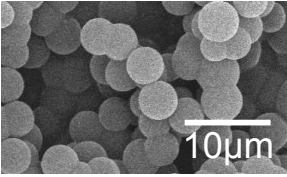
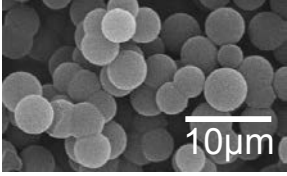
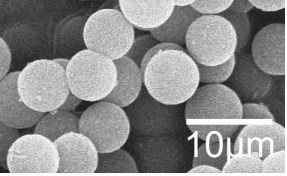
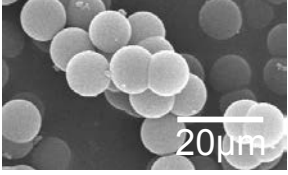
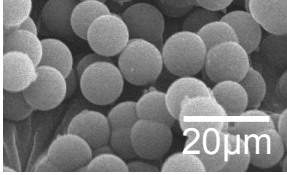
Reactin solvent	Polyamic acid	Polyimide
<b>Acetophenone</b>		
<b>Ethyl acetate</b>		
<b>Methyl ethyl ketone</b>		
<b>Methyl acetate</b>		
<b>Acetone</b>		

Table 3-2. SEM images of polyamic acid particles and polyimide particles synthesized with charge of 0.01 mol/l.

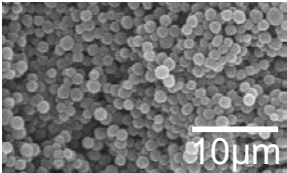
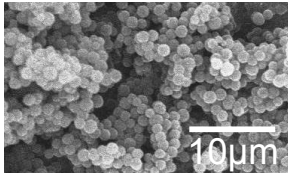
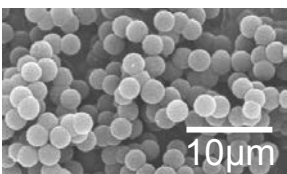
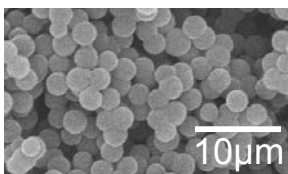
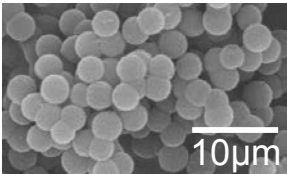
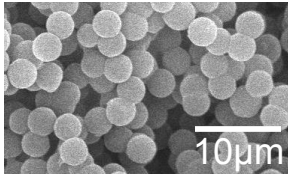
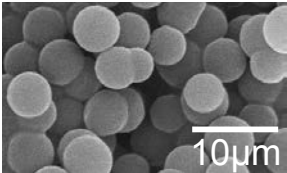
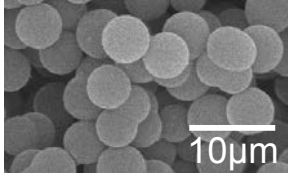
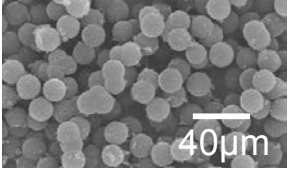
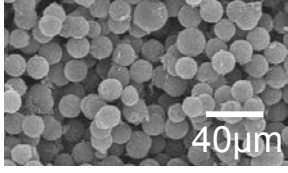
Reactin solvent	Polyamic acid	Polyimide
<b>Acetophenone</b>		
<b>Ethyl acetate</b>		
<b>Methyl ethyl ketone</b>		
<b>Methyl acetate</b>		
<b>Acetone</b>		

Table 3-3. SEM images of polyamic acid particles and polyimide particles synthesized with charge of 0.005 mol/l.

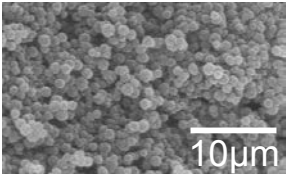
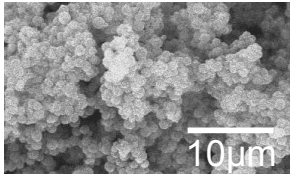
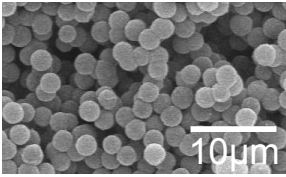
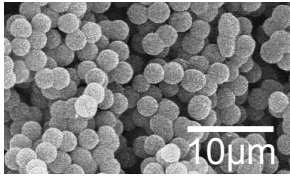
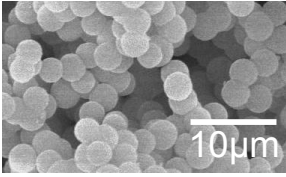
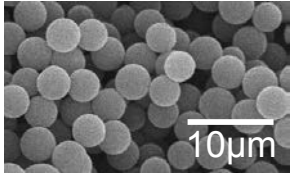
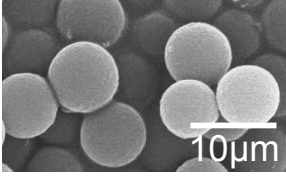
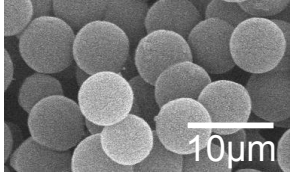
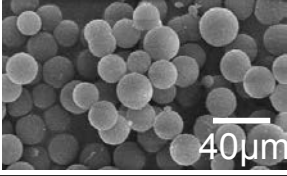
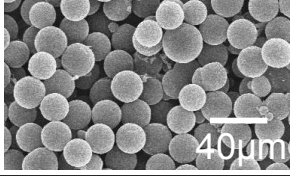
Reactin solvent	Polyamic acid	Polyimide
<b>Acetophenone</b>		
<b>Ethyl acetate</b>		
<b>Methyl ethyl ketone</b>		
<b>Methyl acetate</b>		
<b>Acetone</b>		

Table 3-4. Mean particle size and coefficient of variation of polyamic acid particles.

	0.02 mol/l D <sub>50</sub> [nm]	0.01 mol/l D <sub>50</sub> [nm]	0.005 mol/l D <sub>50</sub> [nm]
	C.V. [%]	C.V. [%]	C.V. [%]
Acetophenone	171	161	138
	10.63	10.50	16.71
Ethyl acetate	480	292	290
	40.02	5.09	5.87
MEK	496	381	370
	9.69	6.54	7.22
Methyl acetate	717	626	934
	8.06	7.66	8.35
Acetone	1226	1612	2037
	5.19	5.35	10.69

D<sub>50</sub> : Mean particle size

C.V.: Coefficient of variation

### 3.3.2 反応溶媒がポリアミド酸粒子の粒子径におよぼす影響

#### 3.3.2.1 溶解度パラメータの算出

前述の通り、本法におけるポリアミド酸粒子の沈殿重合は、溶媒に可溶であるテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの重合反応であり、反応性が高く室温で重合が進行する。ポリアミド酸の重合が進行すると分子量が増加し溶媒に不溶化してポリアミド酸が粒子として沈殿する。この反応で使用可能な溶媒は原料であるテトラカルボン酸二無水物とジアミンを溶解し、かつ生成物であるポリアミド酸を溶解しないものである。また、イミド化反応に利用できる溶媒は、*n*-デカンや *n*-ドデカンのようなポリアミド酸とポリイミドに対し化学的および物理的に影響を及ぼさず、沸点がイミド化温度以上のものである。今回は、ポリアミド酸粒子を *n*-デカンに分散し、*n*-デカンを熱媒体として固体の状態で加熱イミド化し、粒子径と形態を保持したポリイミド粒子が得られた。ポリイミド粒子の粒子径は前駆体のポリアミド酸粒子の生成時に決まる。そこで、著者らはポリアミド酸粒子と反応溶媒との親和性がポリアミド酸粒子の粒子径に影響をおよぼす因子であると考えた。そして、Hansen による溶解度パラメータ<sup>8)</sup>を用いて、反応溶媒がポリアミド酸粒子の粒子径におよぼす影響を考察した。

溶解度パラメータ( $\delta$ )は、Hildebrand によって導入された正則溶液論により定義された値であり<sup>8,9)</sup>、2成分系溶液の溶解度の目安となる。溶解度パラメータはEq.(1)のように凝集エネルギー密度の平方根で定義される。

$$\delta=(\Delta E/V)^{1/2} \quad (1)$$

ここで、 $\delta$  は溶解度パラメータ、 $V$ はモル体積、 $\Delta E$  は凝集エネルギー(蒸発エネルギー)である。

また、溶解度パラメータ( $\delta$ )は正則溶液中において溶媒と溶質間に作用する力がファン・デル・ワールス力のみと仮定し、分子間力を表す値として用いられる。なお、正則溶液とは、溶質と溶媒との間の凝集力がファン・デル・ワールス力のみである場合をいい、静電相互作用、会合、双極子相互作用などが存在しないと定義した溶液のことである。一般的に、溶液が正則溶液であることはほとんどなく、溶媒と溶質との分子間には分子間力以外の力も作用し、2つの成分の混合のしやすさは各成分の温度と混合エントロピーの積と混合エンタルピーとの差で熱力学的に決定される。しかし、溶媒と溶質の溶解度パラメータの差が小さいほど溶解性が良好になることは経験的に知られ、塗料、接着剤、医薬品や化粧品の開発において原料のスクリーニングなどに利用されている。また、本来溶解度パラメータは低分子化合物に基づいた理論であるが、高分子が低分子化合物と同様の体積を有するセグメントの連なりと考え、溶媒分子との相互作用として扱うことができる。

高分子の溶解度パラメータを求める方法は、物理的特性から導き出す方法、溶解度パラメータの既知物質との相溶性から実測する方法、物質の化学構造から計算する方法がある。ここでは、溶媒の溶解度パラメータは Hansen によって求められた既知の値<sup>8)</sup>を引用した。また、

ポリアミド酸粒子の溶解度パラメータは物質の化学構造から Hoftyzer-Van Krevelen 法で計算して求めた<sup>8)</sup>。

Hansen の溶解度パラメータ(HSP)は  $\delta_d$ 、 $\delta_p$ 、 $\delta_h$  の 3 つパラメータよりなり、3次元座標 ( $\delta_d, \delta_p, \delta_h$ )として取り扱うことができる<sup>8)</sup>。 $\delta_d$ は分子間の分散力に由来するエネルギー、 $\delta_p$ は分子間の極性力に由来するエネルギー、 $\delta_h$ は分子間の水素結合力に由来するエネルギーである。また、Hildebrand の溶解度パラメータ( $\delta$ )と HSP の間には、

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (2)$$

の関係がある。したがって、 $\delta$ は次式で求められる。

$$\delta = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2} \quad (3)$$

これより、HSPは原点と座標( $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ )との距離とベクトルの方向を兼ね備えたものであることが分かる。また、Eq.(3)の  $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ は分子を構成する置換基や官能基の種類および数に依存しているという考えのもとで、Hoftyzer と Van Krevelen が提案した以下の Eqs.(4a)~(4c)と Table 3-5 に示す定数より求めることができる<sup>8,9)</sup>。以上の方法で求めたポリアミド酸粒子の  $\delta$ 、 $\delta_d$ 、 $\delta_p$ 、 $\delta_h$ と反応溶媒の既知の  $\delta$ 、 $\delta_d$ 、 $\delta_p$ 、 $\delta_h$ を Table 3-6 に記した。

$$\delta_d = \sum F_{di} / V \quad (4a)$$

$$\delta_p = \sqrt{\sum F_{pi}^2} / V \quad (4b)$$

$$\delta_h = \sqrt{\sum E_h / V} \quad (4c)$$

Table 3-5. Solubility parameter of component group contributions.

Structural group	$F_{di}$ [ $J^{1/2}cm^{3/2}/mol$ ]	$F_{pi}$ [ $J^{1/2}cm^{3/2}/mol$ ]	$E_{hi}$ [J/mol]
-COOH	470	420	10000
-NH-	160	280	3100
-CO-	290	770	2000
-O-	100	400	3000
p-Phenylene (trisubstituted)	1270	110	0

Table 3-6. Hansen's solubility parameters calculated by van Krevelen and Hoftyzer method for solvents and polyamic acid.

	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta$
Methyl acetate	15.5	7.2	7.6	18.8
Acetone	15.5	10.4	7.0	20.1
Ethyl acetate	15.8	5.3	7.2	18.2
Methyl ethyl ketone	16.0	9.0	5.1	19.0
Acetophenone	19.6	8.6	3.7	21.7
Polyamic acid	26.7	5.8	11.3	29.9



### 3.3.2.2 Hildebrand 溶解度パラメータによる評価

一般的に、Hildebrand の  $\delta$  の値が近い化合物同士は相溶性や親和性が良いと言われている。そこでポリアミド酸粒子と反応溶媒の  $\delta$  の差 ( $\delta_{\text{poly}} - \delta_{\text{sol}}$ ) と生成した粒子径との関係を Fig.3-3 に示した。全ての反応濃度において同様の挙動を示すが、反応溶媒とポリアミド酸粒子の  $\delta$  の差 ( $\delta_{\text{poly}} - \delta_{\text{sol}}$ ) と生成したポリアミド酸粒子径との間に相関性は見られなかった。

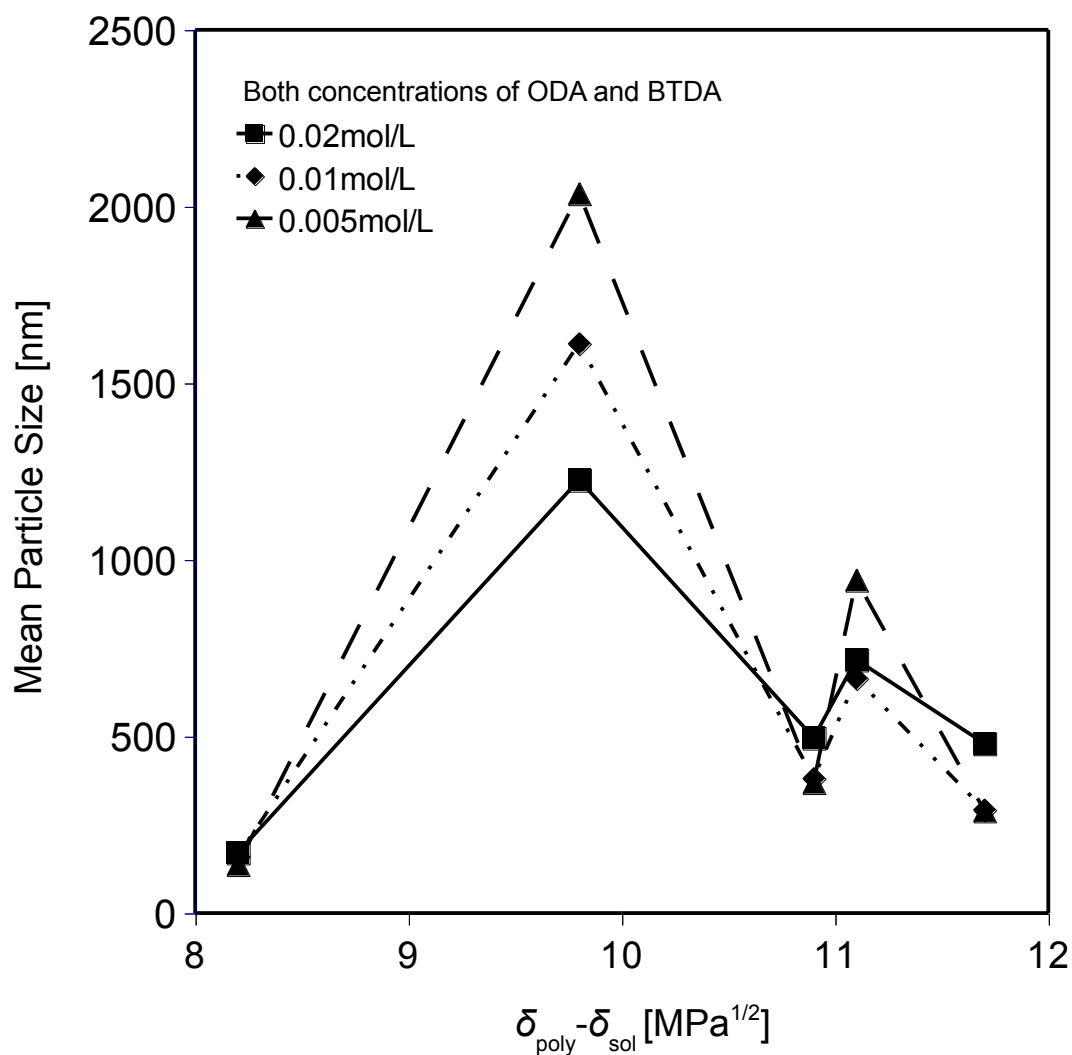


Fig.3-3 Relation between  $\delta_{\text{poly}} - \delta_{\text{sol}}$  and generated particle size.

### 3.3.2.3 Hansen 溶解度パラメータによる評価

HSP では2つの分子の座標距離が近いほど双方は親和性が高いと考えられる。ポリアミド酸粒子と反応溶媒の HSP を $(\delta_{\text{dpoly}}, \delta_{\text{ppoly}}, \delta_{\text{hpoly}})$ と $(\delta_{\text{dsol}}, \delta_{\text{psol}}, \delta_{\text{hsol}})$ の座標で表すと、HSP 距離( $R_{\text{poly-sol}}$ )は下の式によって求めることができる。

$$R_{\text{poly-sol}} = \{4 \times (\delta_{\text{dpoly}} - \delta_{\text{dsol}})^2 + (\delta_{\text{ppoly}} - \delta_{\text{psol}})^2 + (\delta_{\text{hpoly}} - \delta_{\text{hsol}})^2\}^{1/2} \quad (5)$$

HSP 距離( $R_{\text{poly-sol}}$ )とポリアミド酸粒子径との関係を Fig.3-4 に示す。Fig.3-4 より、いずれの反応濃度でも  $R_{\text{poly-sol}}$  が増加するとポリアミド酸粒子の粒子径も増大の傾向を示し、特に 22.5 付近を変曲点とし、それ以上で粒子径の増大の傾向が急激に大きくなっていることが分かる。これは HSP 距離が大きくなるほど、溶媒とポリアミド酸との親和性が弱まって非相溶性が高まりポリアミド酸の凝集力が強く働くため粒子径が増大すると考えられる。しかし、 $R_{\text{poly-sol}}$  が約 22.5 以下では凝集力が急激に弱まり、粒子径の変化におよぼす効果も小さくなったと考えられる。これより今回検討した全ての反応濃度において  $R_{\text{poly-sol}}$  が約 22.5 以上でポリアミド酸粒子の粒子径の制御が広範囲で可能になると思われる。

以上より、Hildebrand の溶解度パラメータ( $\delta$ )を用いた検討では反応溶媒とポリアミド酸粒子の粒子径との相関関係を見出すことができないが、Hansen の溶解度パラメータ(HSP)における 3 つのパラメータの座標距離による検討では双方の相関関係を見出すことができた。これは、Hildebrand の溶解度パラメータ( $\delta$ )はベクトルの大きさのみの比較で方向性が考慮されていないパラメータであるのに対し、Hansen の溶解度パラメータ(HSP)はベクトルの大きさに方向(座標)を加えたパラメータで座標間距離によって評価するためであると考えられる。

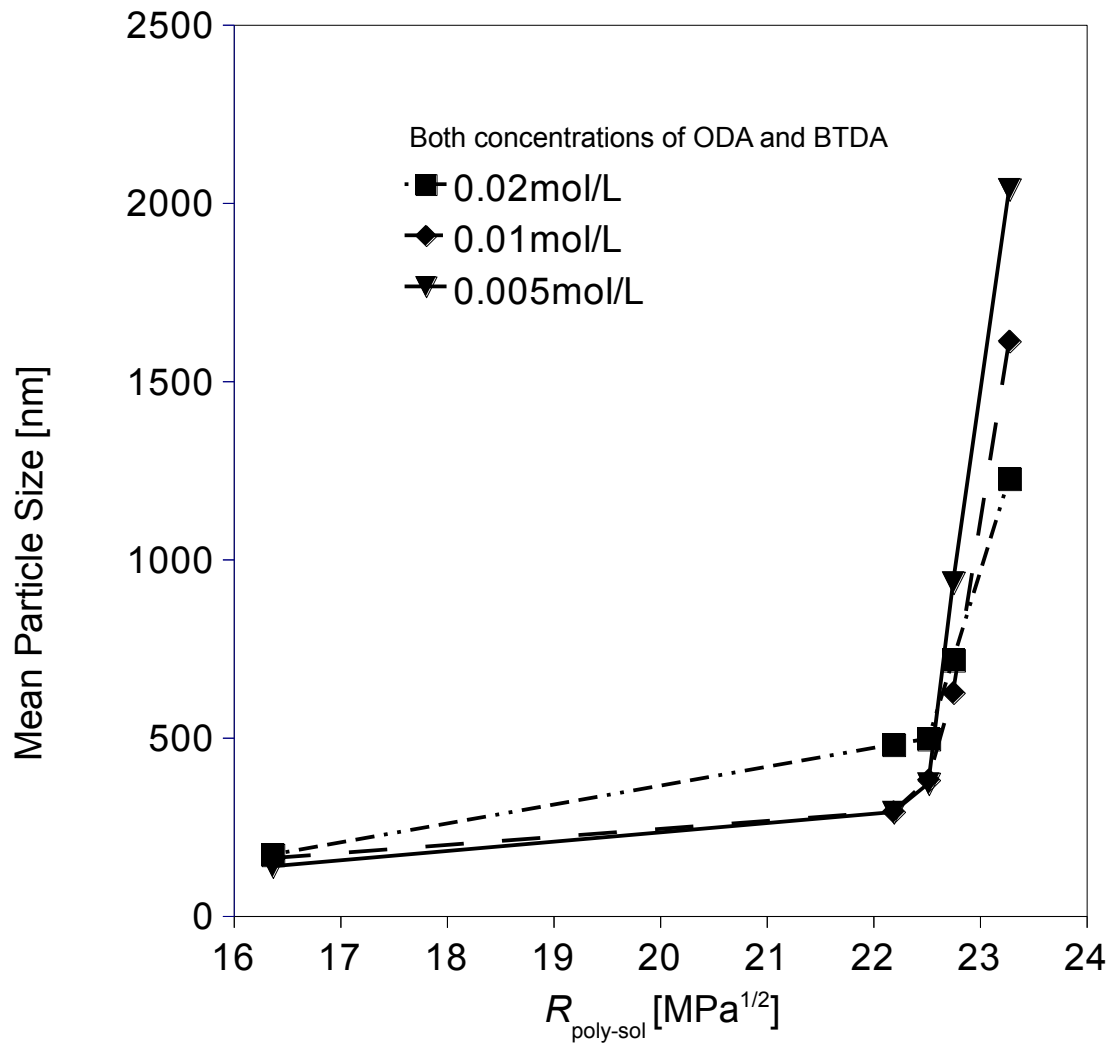


Fig.3-4 Relation between  $R_{\text{poly-sol}}$  and generated particle size.

### 3.3.2.4 Hansen 溶解度の寄与率による検討

HSP の  $\delta_d$ 、 $\delta_p$ 、 $\delta_h$  のうちどれが粒子径に最も影響をおよぼすか検討した。 $\delta_d$ 、 $\delta_p$ 、 $\delta_h$  のそれぞれが溶解パラメータにおける寄与率  $f_d$ 、 $f_p$  および  $f_h$  を求め、平均粒子径との関係を検討した。なお寄与率  $f_d$ 、 $f_p$  および  $f_h$  は以下の式で求めた<sup>8,9)</sup>。

$$f_d=100\delta_d/(\delta_d+\delta_p+\delta_h) \quad (6a)$$

$$f_p=100\delta_p/(\delta_d+\delta_p+\delta_h) \quad (6b)$$

$$f_h=100\delta_h/(\delta_d+\delta_p+\delta_h) \quad (6c)$$

$$f_d+f_p+f_h=100 \quad (6d)$$

Figs.3-5～3-7 に各反応溶媒の  $f_d$ 、 $f_p$ 、 $f_h$  とポリアミド酸粒子の粒子径との関係を示した。Fig.3-5 では、 $f_d$  とポリアミド酸粒子径と比較的良好的な相関性が見られる。一方、Fig.3-6 と Fig.3-7 には相関性が見られない。これより、本研究の実験条件において反応溶媒の HSP の 3 つのパラメータのうちで分散力に由来するエネルギーがポリアミド酸粒子の粒子径制御に最も寄与する因子であると考えることができる。

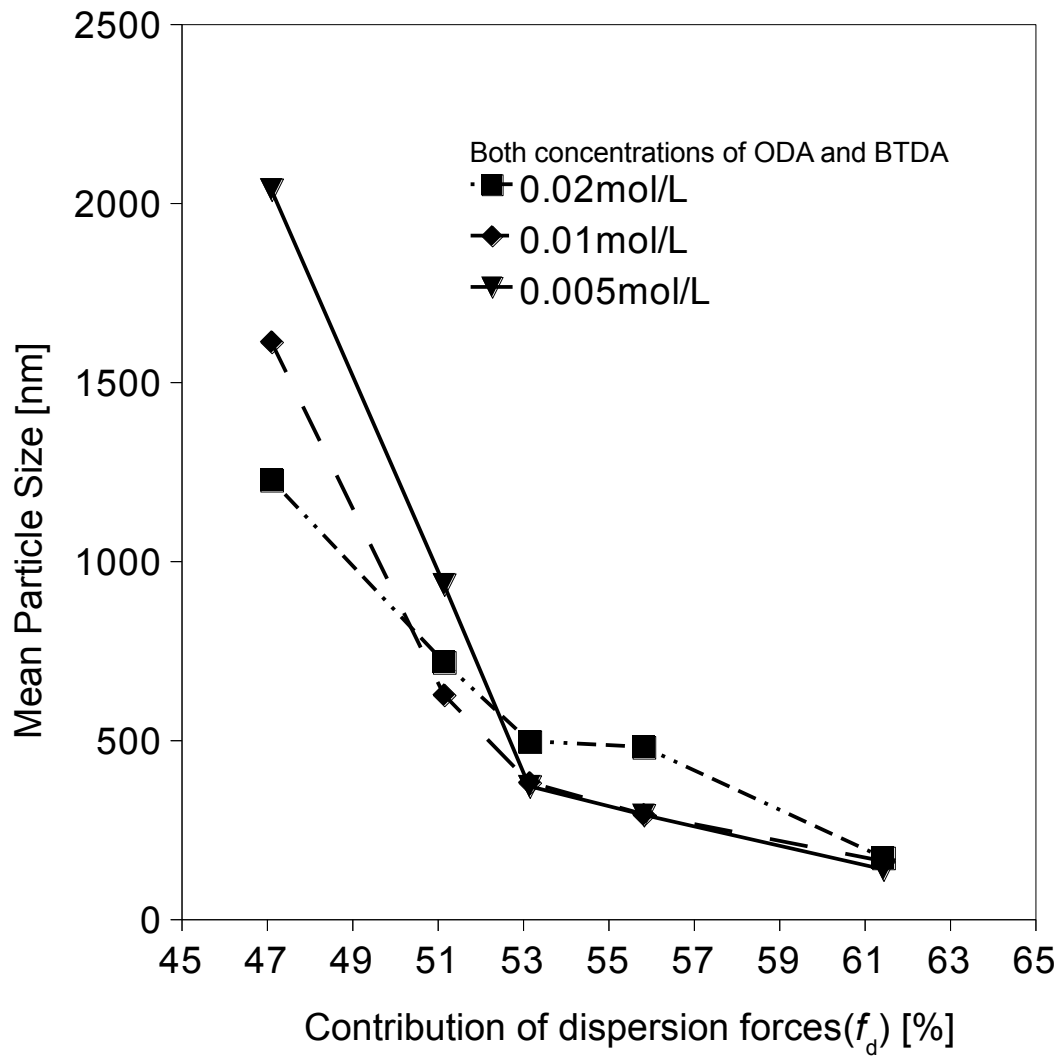


Fig.3-5 Relation between contribution of dispersion forces ( $f_d$ ) defined for solvents and generated particle size.

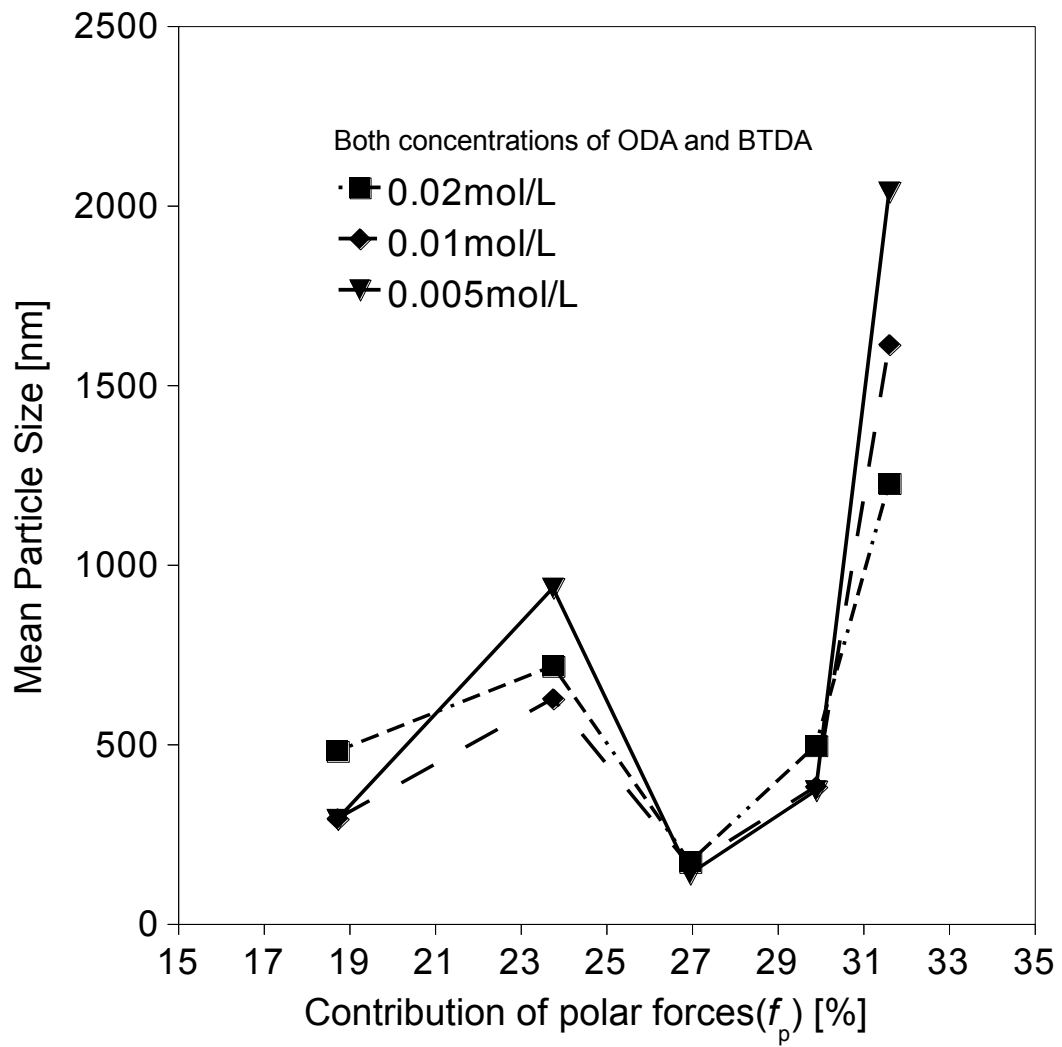


Fig.3-6 Relation between contribution of contribution of polar forces ( $f_p$ ) for solvents and generated particle size.

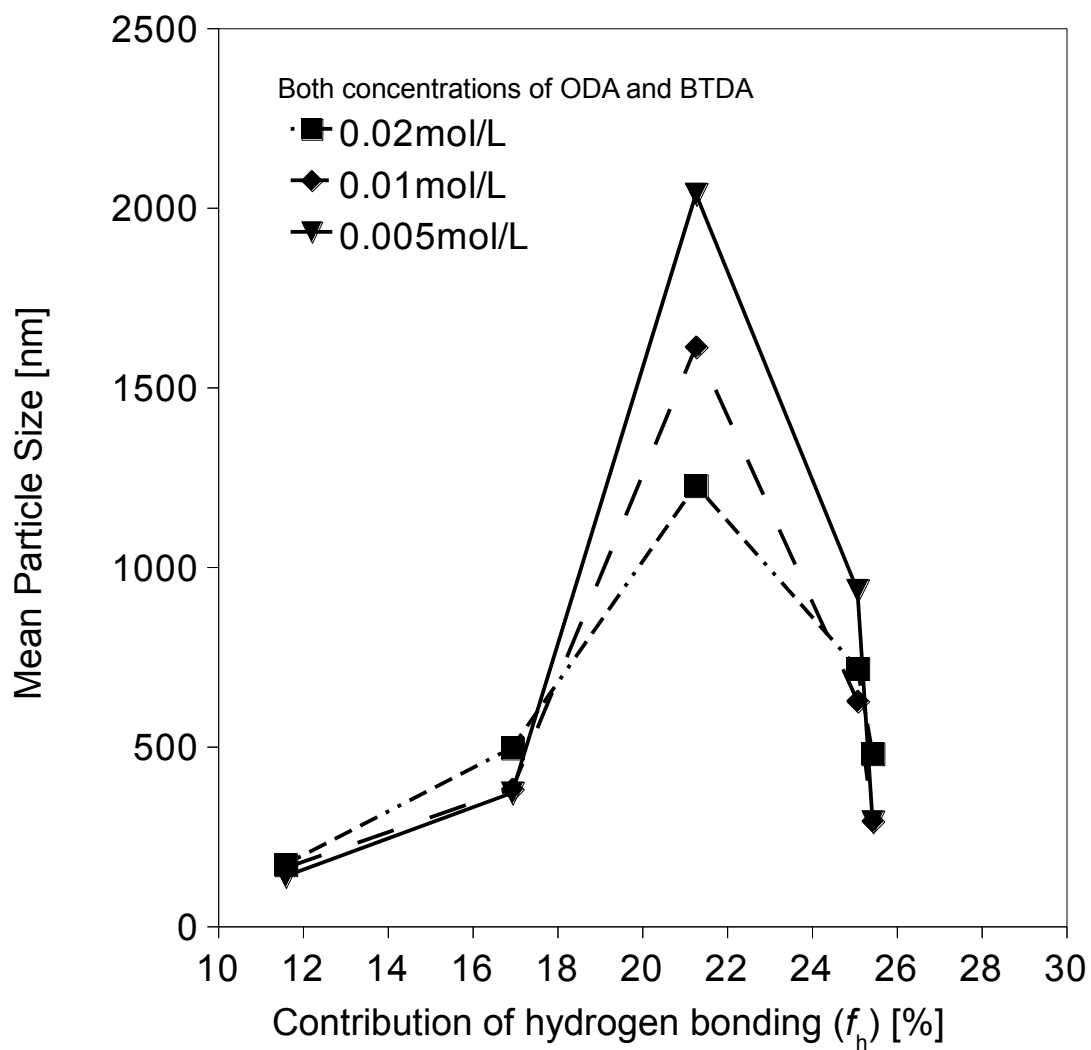


Fig.3-7 Relation between contribution of hydrogen bonding ( $f_h$ ) for solvents and generated particle size.

### 3.4 結言

反応溶媒として、アセトン、MEK、アセトフェノン、酢酸メチルおよび酢酸エチルを用い、ODA と BTDA のそれぞれの溶媒で調製した溶液を超音波照射下で混合してポリアミド酸粒子を沈殿重合し比較的粒子径のそろった球状粒子が得ることができた。また、ポリアミド酸粒子を n-ドデカン中に分散し、加熱イミド化してその形態と粒子径をほとんど変化させることなくポリアミド粒子を得ることができた。

本法において得られるポリアミド酸粒子の径は反応溶媒とポリアミド酸との Hansen の溶解度パラメータ(HSP)の座標距離( $R_{\text{poly-sol}}$ )との間に相関が見られ、その値が 22.5 以上になると急激に粒子径の変化が大きくなった。これより、 $R_{\text{poly-sol}}$  が約 22.5 以上でポリアミド酸粒子の広範囲での粒子径の制御が可能になることが分かった。なお、Hildebrand の溶解度パラメータ( $\delta$ )を用いた検討では相関を見出すことができなかった。

Hansen の溶解度パラメータ(HSP)の 3 つの  $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$  の項うち反応溶媒とポリアミド酸の分子間の分散力に由来するエネルギー $\delta_d$  がポリアミド酸の粒子径に影響をおよぼす支配的な因子であることが分かった。

以上の結果は、本ポリアミド酸粒子の沈殿重合法において、反応溶媒とポリアミド酸粒子の HSP が粒子径の制御に利用できることを示唆するものと考えられる。

### Nomenclature

$E_v$	=energy of mole evaporation	[J/mol]
$E_h$	=contribution of the hydrogen bonding forces to the cohesive energy	[J/mol]
$F_d$	=dispersion component of the molar attraction function	[J <sup>1/2</sup> •cm <sup>3/2</sup> /mol]
$F_p$	=polar component of the molar attraction Function	[J <sup>1/2</sup> •cm <sup>3/2</sup> /mol/mol]
$f_d$	=contribution of dispersion forces in Eq(6a)	[%]
$f_p$	=contribution of polar forces defined in Eq.(6b)	[%]
$f_h$	=contribution of hydrogen bonding in Eq(6c)	[%]
$R$	=gas constant	[J/(K•mol)]
$T$	=temperature	[K]
$V$	=mol volumes	[cm <sup>3</sup> /mol]

### Greek letter

$\delta$	= solubility parameter	[(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]
$\delta_d$	= contribution of dispersion forces of solubility parameter	[(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]
$\delta_p$	= contribution of polar forces of solubility parameter	[(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]
$\delta_h$	= contribution of hydrogen bonding of solubility parameter	[(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]



### 3.5. 引用文献

1. Japan Science and Technology Agency, Method for producing porous polyimide — based fine particle, *JP, 4030419, B* .
2. Japan Science and Technology Agency, Rewritable optical memory material using change in fluorescence by photoirradiation or heat treatment, *JP, 4058397, B* .
3. Osaka Prefectural Government, SumitomoBekelite Co Ltd, Polyamic acid and polyimide microfine particles and process for their production, *U.S. Patent 6187899* .
4. K. Asao, K. Yamamoto, Y. Yoshioka, H. Tachi, W. Okada, Preparation and morphological control of polyimide particle by precipitation polymerization method, *Journal of Network Polymer, Japan*, **27**, 189–190 (2006).
5. 浅尾勝哉, ナノポリイミド微粒子の調製とサイズコントロール, *大阪府立産業技術総合研究所報告*, **20**, 69–73 (2006).
6. K. Asao, Y. Yoshioka, Preparation of monodisperse fully aromatic polyimide particles, *58th SPSJ Annual Meeting*, **58**, 2Pd110 (2009).
7. K. Asao, Y. Yoshioka, Preparation and surface functionalization of fully aromatic polyimide particles, *The 18th SPSJ Polymer Materials Forum*, **18**, 1PC17 (2009).
8. E. A. Grulke, Solubility parameter values, *Polymer Handbook 4th Edition*, VII675–714 (2003).
9. 山本秀樹, 第3章 溶解度パラメータの基礎と応用, *SP 値 基礎・応用と計算方法(株情報機構)*, 37–48 (2005).

## 第 4 章 ポリイミド粒子への高機能化および高性能化に関する研究

### 4.1 緒言

前述の通りポリイミドは耐熱性に最も優れた高分子材料のひとつで、スーパーエンジニアリングプラスチックの代表となっている。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、過酷な条件下でも使用可能であり工業的に無くてはならない高分子材料の一つである。ポリイミドは粒子状に微細化しても素材としての優れた物性を損なわず、汎用高分子の粒子では用いることのできない信頼性や耐久性を要する分野での利用が期待されている<sup>1)</sup>。著者らはポリイミド粒子表面への官能基の付与および化学修飾による高機能化が可能であることを見出した<sup>2,3)</sup>。表面に機能を付与したポリイミド粒子は耐熱性や耐薬品性において優れた特性を有すると共に機能性を持ち合わせた高信頼性機能性粒子といえる。既に、粒子表面に機能を付与した高分子粒子は開発されておりイオン交換樹脂や医薬品などに利用されているが、それらの大半のものが汎用プラスチックを粒子化したものである。そのため、耐熱性や耐薬品性などの信頼性に難点があり、加熱や化学処理などを要する二次加工や高温状態での利用はほぼ不可能である。しかし、機能性を付与したポリイミド粒子は、高温仕様のクロマトグラフ用充填剤や有機溶剤が混入する廃液中の重金属の捕捉剤、剪断力や加熱を要する他材料との複合体や混練物、耐熱性塗料など、多くの分野での利用が期待できる。したがって、今後、ポリイミド粒子は各種先端分野のキーマテリアルになることが想像できる。

本章では、(1)表面に官能基を有するポリイミド粒子の設計と開発およびその官能基を起点とした化学修飾<sup>2,3)</sup>と(2)全芳香族ポリイミドナノ粒子の合成について検討する<sup>4)</sup>。まず(1)の研究ではポリイミド粒子を修飾する官能基としてアミノ基を選んだ。これはアミノ基が高反応性でありカルボン酸クロライド、カルボン酸無水物やエポキシ基(グリシジル基)等の官能基を有する機能性化合物による化学修飾が容易で汎用性に優れている為である。このアミノ基を有するポリイミド粒子の製造方法として第 2 章と同様に次の 2 種類の方法を用いて検討した。

(a)非プロトン極性溶媒のポリアミド酸溶液を攪拌しながら加熱イミド化してポリイミド粒子を沈殿重合する方法<sup>5)</sup>

(b)アセトンや酢酸エチルなどの有機溶剤中でジアミンとテトラカルボン酸と超音波照射しながら反応させてポリアミド酸粒子を調製し、その後加熱イミド化してポリイミド粒子を調製する方法<sup>3,4, 6, 7,8)</sup>

アミノ基を付与するために、ポリイミド粒子の原料の一部に 3 価のアミノ基を有する 2,4,6-トリアミノピリミジン(TAP)を用いて、アミノ基を付与したポリイミド粒子の調製を上記の(a)と(b)の 2 種類の方法で試みた。

次に、ポリイミド粒子の高性能化を目指し(2)の全芳香族ポリイミドナノ粒子の合成を試みた。前述のポリイミド粒子はサブマイクロメートルからマイクロメートルの粒子径範囲のものが主であり、粒子の形態が球状、異形や不定形状のもの、粒子表面の形態が平滑あるいは凹凸状のもの、反応性や機能性を付与したものがある。ところが、これらのポリイミド粒子は柔軟性を付与するためにエーテル結合やケトン基などの骨格を主鎖に導入している。主鎖への柔軟骨格の導入は、成形加工性を向上するが、ポリイミドの特長である耐熱性を低下させる因子となる。逆に、柔軟な化学構造を導入せず、構造を全芳香族にすれば、耐熱性は大きく向上すると考えられるが、不溶不融となり、成形加工が困難になると考えられる。しかし、粒子径を100 nm 以下に微細化すると比表面積が急激に増大し、その表面効果により不溶不融の全芳香族ポリイミドでも良好な成形性を示すと考えられる。本章では、粒子径が100 nm 以下の微細な全芳香族ポリイミド粒子の調製方法についても検討した<sup>3,4)</sup>。

## 4.2 実験

### 4.2.1 試薬

ピロメリット酸二無水物(PMDA:粉末)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA:粉末)、p-フェニレンジアミン(PDA:粉末)、2,4,6-トリアミノピリミジン(TAP:粉末)は東京化成工業㈱の試薬特級をそのまま使用した。2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物(NTCDA:粉末)は JFE ケミカル㈱製のものをそのまま使用した。4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(ODA:粉末)、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-Q:粉末)、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(BAPS-M:粉末)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-R:粉末)は和歌山精化工業㈱の工業製品をそのまま使用した。N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、トルエンはキシダ化学㈱製の試薬特級品をモレキュラーシーブス 4A で脱水して使用した。アセトン、n-ドデカン、ジメチルアセトアミド(DMAc)はキシダ化学社製の試薬特級をそのまま使用した。

### 4.2.2 ポリイミド粒子の調製

4.1 緒言中の(a)と(b)による方法でポリイミド粒子を調製した。以降それぞれ(a)法、(b)法と略す。

#### 4.2.2.1 (a)法によるアミノ基を有するポリイミド粒子の調製

ポリイミドのプレポリマーであるポリアミド酸の溶液は、BTDA(0.10 mol)、BAPS-M(0.05 mol)、TPE-Q(0.03 mol)、TAP(0.02 mol)を、DMF(500 ml)中、常温で 24 時間、窒素ガス下で攪拌して調製した。次に、ポリアミド酸溶液(500 ml)にトルエン(100 ml)を加え、約 4 時間還流した。反応容器は市販の 1000 ml セパラブルフラスコを用い、還流冷却器とセパラブルフラスコとの間にディーンスターク管を付け、錨型攪拌棒により  $6 \text{ s}^{-1}$  で攪拌した。イミド化反応にともない副生成する水はトルエンとの共沸により反応系外のディーンスターク管にトラップし、トルエンはオーバーフローによりフラスコ中に戻した。還流開始後、約 1 時間で粒子の沈殿が始まった。水の生成が終了してから、更に約 1 時間還流を続けた。反応終了後、析出したアミノ基を有するポリイミド粒子をろ過により分離し、DMF およびアセトンで洗浄することにより精製した。

#### 4.2.2.2 ポリイミド粒子のアミノ基の反応性の評価

粒子に付与したアミノ基の反応性は次の方法で確認した。三角フラスコ(300 ml)中のアセトン(50 ml)に微粒子(1 g)を分散し、トリエチルアミン(5 g)を加えた。これに n-デカン酸クロライド(1 g)を添加し、室温で 10 分間マグネチックスターラーにより攪拌した。次に粒子を遠心分離器で分離した後、繰り返しアセトンで洗浄し、24 時間室温で減圧乾燥し、n-デカン酸の担持の有無(メチレン結合)を赤外吸収スペクトルで観察し反応性を定性的に確認した。

#### 4.2.2.3 (b)法によるアミノ基を有するポリイミド粒子

ODA(0.96 g)をアセトン(240 ml)に溶解した溶液と TAP(0.15 g)をメタノール(6 ml)とアセトン(54 ml)との混合溶媒に溶解した溶液とを混合してジアミン類の原料溶液を調製した。このジアミン類の原料溶液と BTDA(1.9 g)をアセトン(300 ml)に溶解したテトラカルボン酸二無水物の原料溶液とを混合し、25°Cで 28 kHz の超音波を 10 分間照射して表面にアミノ基を有するポリイミド粒子前駆体であるポリアミド酸粒子を得た。次にこのポリアミド酸粒子を反応溶媒で繰り返し洗浄して精製し、乾燥した後、n-ドデカン中に分散させ攪拌しながら 180°Cで 4 時間加熱してイミド化した。

#### 4.2.2.4 アミノ基を有するポリイミド粒子のジグリシジルエーテルによる表面修飾

表面にアミノ基を有するポリイミド粒子(1.5 g)を DMAc(200 ml)中に分散し、大多量のジグリシジルエーテルであるエピコート 828(10 g, JER社製)を添加し、4 時間還流して粒子の表面のアミノ基にエピコート 828を反応させた。反応終了後、遠心分離器で単離し、アセトンで繰り返し洗浄して精製し、グリシジル基を有するポリイミド粒子を得た。

#### 4.2.3 アミノ基を有するポリイミド粒子の評価

ポリイミド粒子の形態は(株)日立製作所社製の高分解能電界放出形走査電子顕微鏡(S-4700)を用いて観察した。

赤外吸収スペクトルはパーキンエルマー社製 FT-IR スペクトラムワンを用いて透過法(KBr)により測定した。

熱分解温度はセイコーインスツルメンツ(株)製示差熱重量計(TG/DTA320U)を用いて昇温速度(10°C/min)、窒素気流中(200 ml/min)で測定した。

ガラス転移温度はセイコーインスツルメンツ(株)製示差走査熱量計(DSC220CU)を用いて昇温速度(10°C/min)測定した。

平均粒子径および変動係数はマウンテック社の画像解析式粒度分布測定システムである Mac-VIEW を用いて電子顕微鏡写真の画像より求めた。

#### 4.2.4 全芳香族ポリイミド粒子の調製

PDAとPMDAあるいはNTCDAの所定量を個別にアセトンに溶解した後、双方を混合し、25℃で28 kHzの超音波を10分間照射しポリアミド酸粒子を調製した。次に、反応溶媒をn-ドデカンに置換し、180℃で4時間加熱攪拌して全芳香族ポリイミド粒子を得た。また、官能基(アミノ基)を有する粒子はPDAの一部をTAPに置き換えて原料に用いて調製した。原料の仕込み量はTable 4-1に記した通りである。

調製した全芳香族ポリイミド粒子を3種の方法(風乾、凍結乾燥および超臨界乾燥)によって乾燥した。

- ・風乾:n-ドデカン中でイミド化した粒子を遠心分離して得た沈殿物をアセトン中に分散し、再び遠心分離して得た沈殿物を自然乾燥して全芳香族ポリイミド粒子を得た。
- ・凍結乾燥:n-ドデカン中でイミド化した粒子を遠心分離して得た沈殿物を水中に分散したものを凍結乾燥して全芳香族ポリイミド粒子を得た。
- ・超臨界による乾燥:n-ドデカン中でイミド化した粒子を遠心分離して得た沈殿物を炭酸ガス(38℃、17.0 MPa)の超臨界状態から急激に常圧に戻すことによって行い乾燥した全芳香族ポリイミド粒子を得た。超臨界乾燥には耐圧硝子工業(株)の超臨界コンパクト処理システム(TSC-CO2-008S型)を用いた。

Table 4-1. Ratio of raw materials of all aromatic polyimide particles.

Sample code	Tetracarboxylic dianhydride Solvent	Diamine Solvent
PMDA-PDA	PMDA:0.424 g Acetone:100 ml	PDA:0.216 g Acetone:100 ml
NTCAD-PDA	NTCAD:0.536 g DMF:10 ml+Acetone:90 ml	PDA:0.216 g Acetone:100 ml
PMDA-PDA-TAP	PMDA:0.424 g Acetone:100 ml	PDA:0.194 g Acetone:90 ml TAP:0.025 g Methanol:50 ml

### 4.3 結果および考察

#### 4.3.1 (a)法によるアミノ基を有するポリイミド粒子

反応経路と得られた粒子の SEM 画像を Fig.4-1 に示す。若干合一が見られるが、粒子の形態は球状で大きさがそろっていることが分かる。付与したアミノ基の反応性を Schotten-Baumann 反応を利用し確認した。一般的にアミノ基は酸クロライドとの反応性が高く、常温のアルカリ存在下で容易にアミド化を行うことができる。粒子をトリエチルアミンを添加したアセトンに分散し、n-デカン酸クロライドを加えた。粒子にアミノ基が付与されて反応性を有していれば、n-デカン酸がアミド化反応により粒子に担持される(Fig.4-2)。なお n-デカン酸骨格はメチレン結合を有し、メチレン結合は赤外分光分析で  $2840\sim 3000\text{ cm}^{-1}$  付近に強い吸収を示す為、容易に確認できる。Fig.4-2 に n-デカン酸による処理前(A)と処理後(B)の粒子の FT-IR スペクトルを示す。処理後(B)において、処理前(A)には見られない  $2940\text{ cm}^{-1}$  と  $2680\text{ cm}^{-1}$  付近にメチレン結合による吸収が見られ、n-デカン酸骨格の存在を確認できる。したがって、このポリイミド粒子には反応性を有する活性なアミノ基が付与されていると考えることができる。また、本法で製造したアミノ基を有するポリイミド粒子の熱分解開始温度は  $544^\circ\text{C}$  でガラス転移温度は  $273^\circ\text{C}$  であり、非常に優れた耐熱性を示すことが分かった(Fig.4-3)。

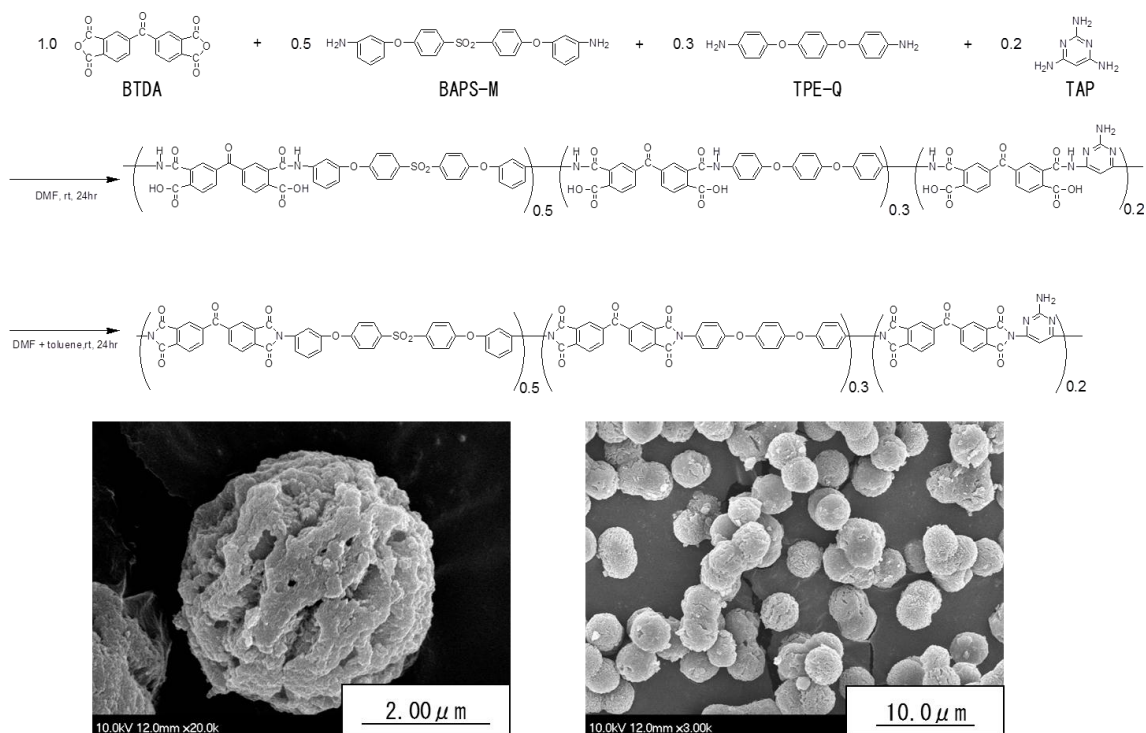


Fig.4-1 Reaction scheme and SEM images of amino group supported polyimide particles by (a) method.

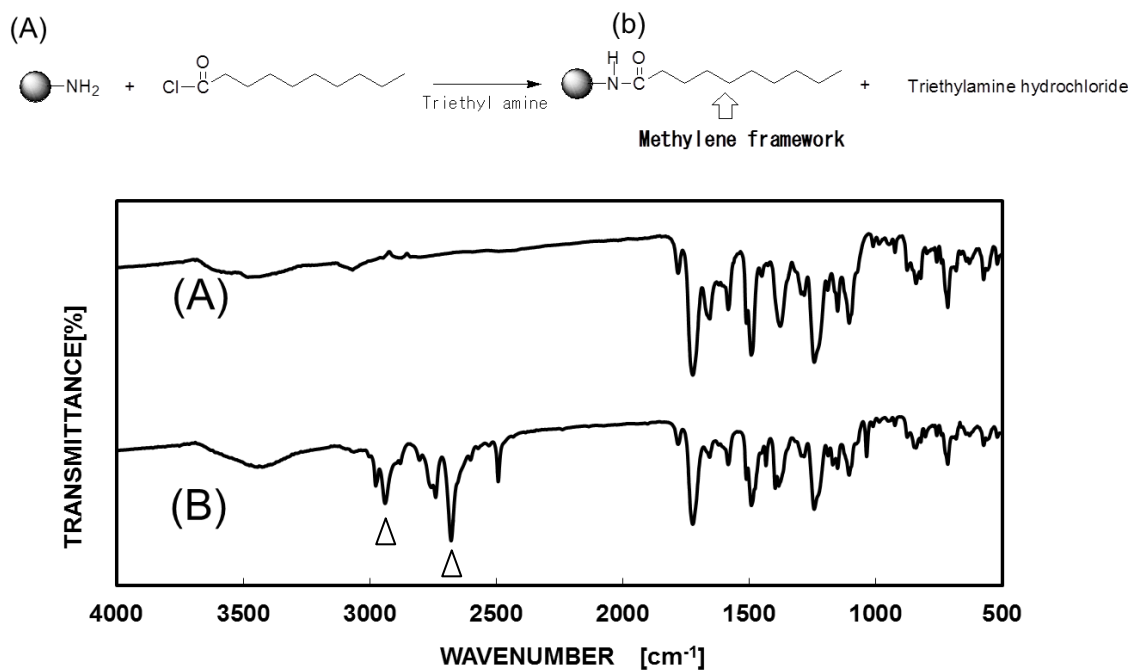


Fig.4-2 Infrared absorption spectrum of (A) amino group supported polyimide particles and (B) amino group supported polyimide particles treated by n-decanoic acid chloride.

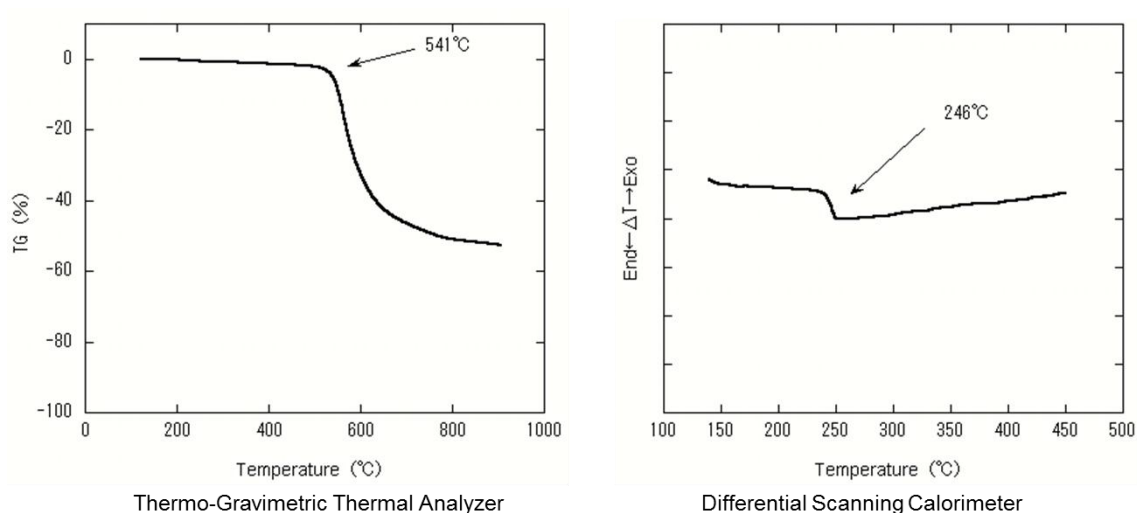


Fig.4-3 Thermal analysis chart of copolymerization polyimide particle.



### 4.3.2 (b)法によるアミノ基を有するポリイミド粒子

(b)法による表面にアミノ基を有するポリアミド酸粒子およびポリイミド粒子の製造経路の反応式と得られた粒子の SEM 画像を Fig.4-4 に示す。SEM 画像より、平均粒子径は約 900 nm 程度であり単分散で表面は平滑であることが分かる。TAP の 4 位と 6 位のアミノ基は反応性が同等であり、2 位のアミノ基はこれらの 2 つと比べると反応性が低いため、未反応のアミノ基として残る可能性が高いと考えられる。

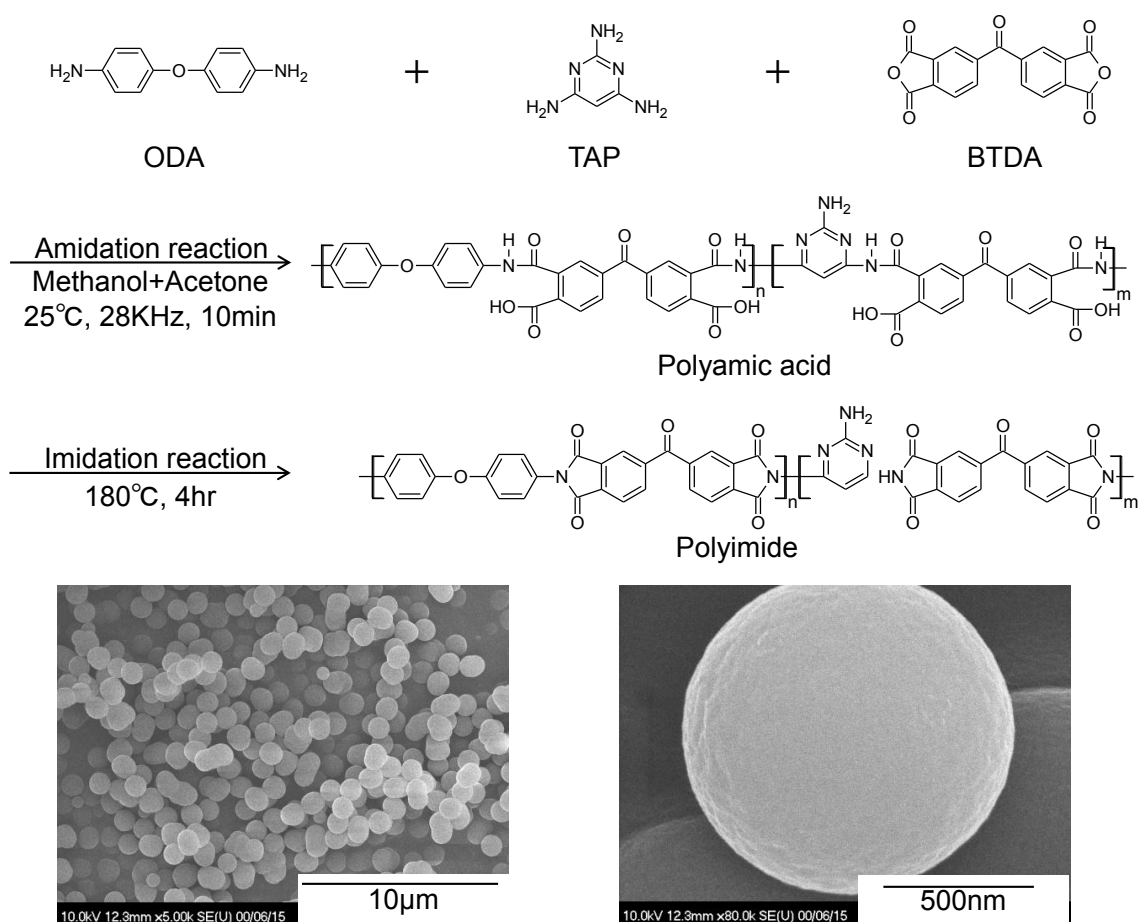


Fig.4-4 Reaction scheme and SEM images of amino group supported polyimide particles by (b) method.

### 4.3.3 アミノ基を有するポライミド粒子のジグリシジルエーテルによる表面修飾

前述の(b)法によって得られた粒子の表面のアミノ基にジグリシジルエーテルによる修飾を試みた。ジグリシジルエーテルとしてエピコート 828 を用い、得られた粒子の SEM 画像を Fig.4-5 に示す。Fig.4-5 より、粒子径は処理の前後でほとんど変化しておらず、凝集や合一も起こっていないが、表面に微小な粒子状の凹凸が生じていることが確認できた。これは修飾したエピコート 828 がポライミド表面で微小な粒子状になったものであると思われる。ポライミド粒子は表面をジグリシジルエーテルで修飾することにより、エポキシ樹脂との親和性や接着性が向上し、エポキシ樹脂系の接着剤、塗料、電子回路の基板や IC パッケージの性能向上剤として利用できると考えられる。

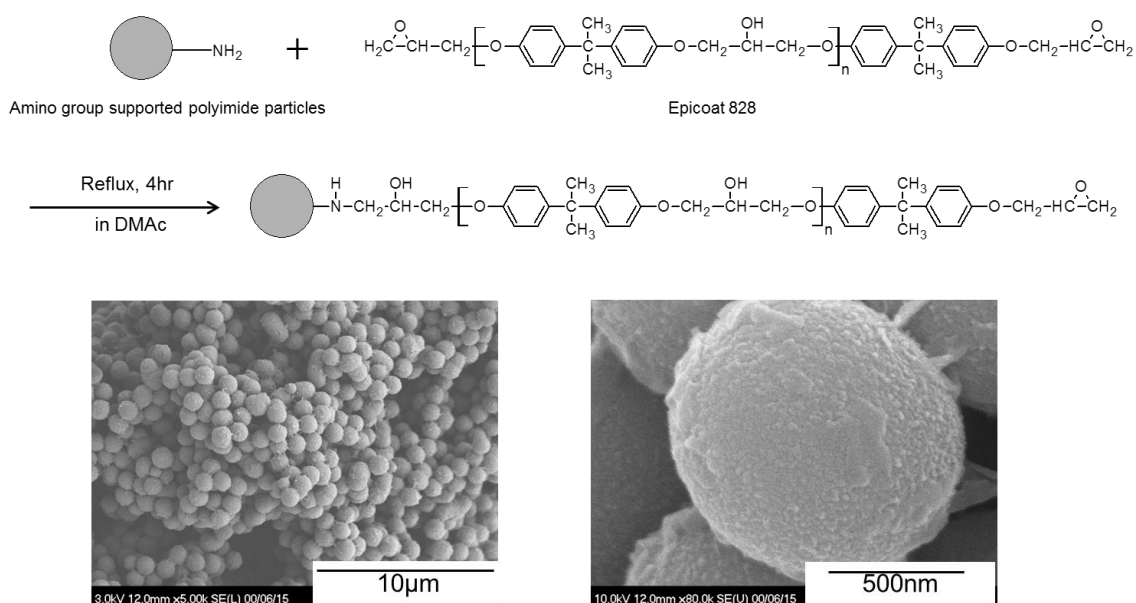


Fig.4-5 Reaction scheme and SEM images of surface chemical modified polyimide particles with Epicoat 828.

#### 4.3.4 全芳香族ポリイミド粒子

##### 4.3.4.1 全芳香族ポリイミド粒子の製造

全芳香族ポリイミド粒子の反応経路を Fig.4-7 に示す。反応経路および操作は前述の(b)法と同じである。

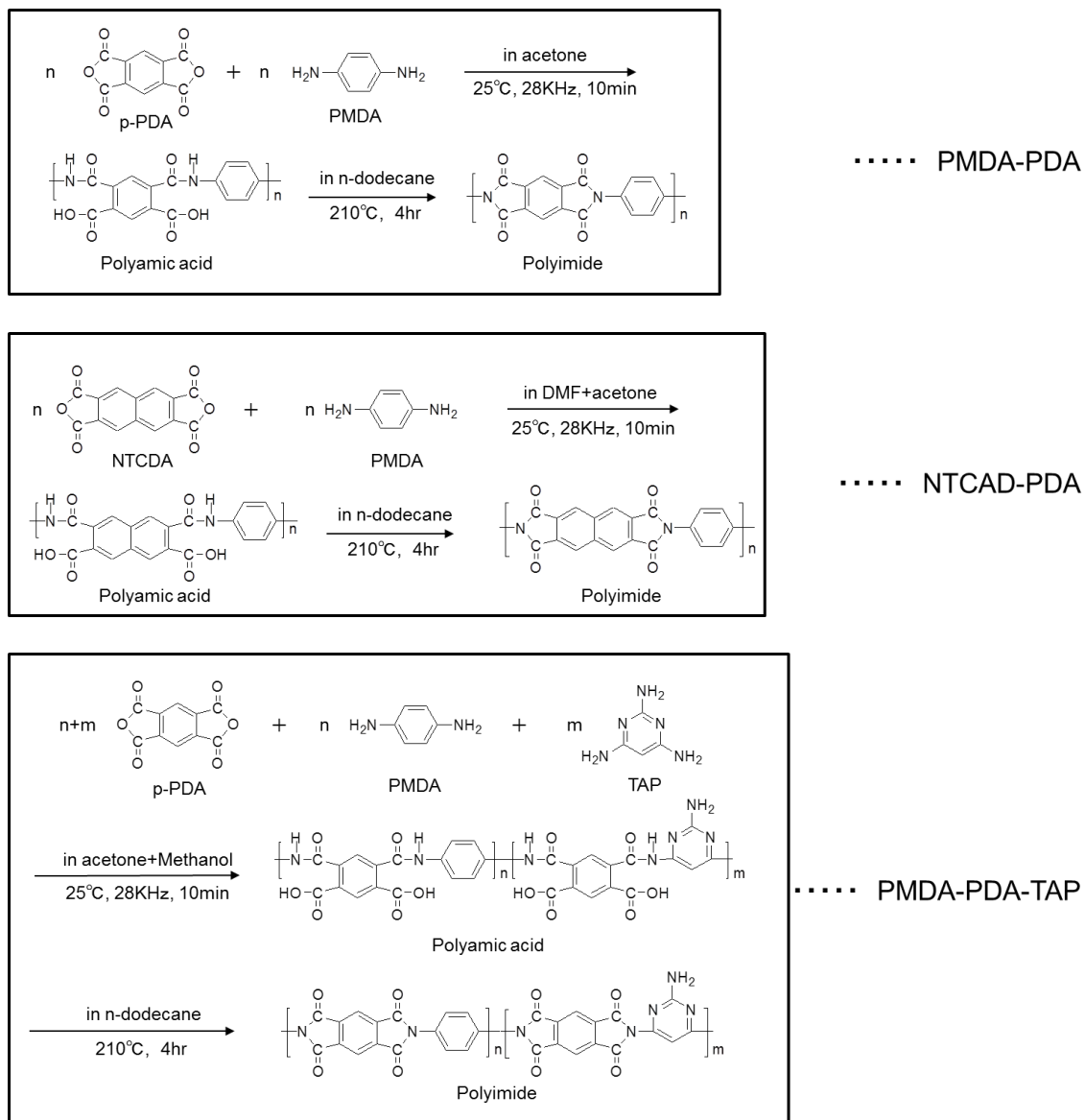
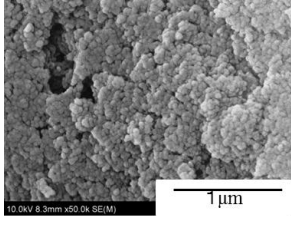
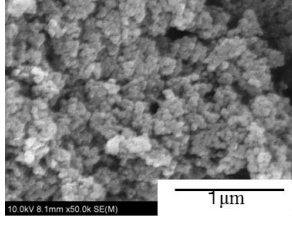
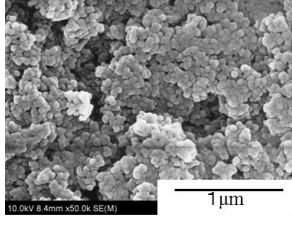





Fig.4-7 Reaction scheme of all aromatic polyimide particles.

PMDA-PDA をそれぞれの条件で乾燥した SEM 画像と外観を Table 4-2 に示す。乾燥方法に関わらず、一次粒子は約 30 nm と非常に微細であり粒子径はそろっている。

Table 4-2. SEM images and appearance of PMDA-PDA dried on each condition.

	Air dry	Vacuum-freeze drying	Supercritical drying (carbon dioxide)
SEM images			
Appearances			

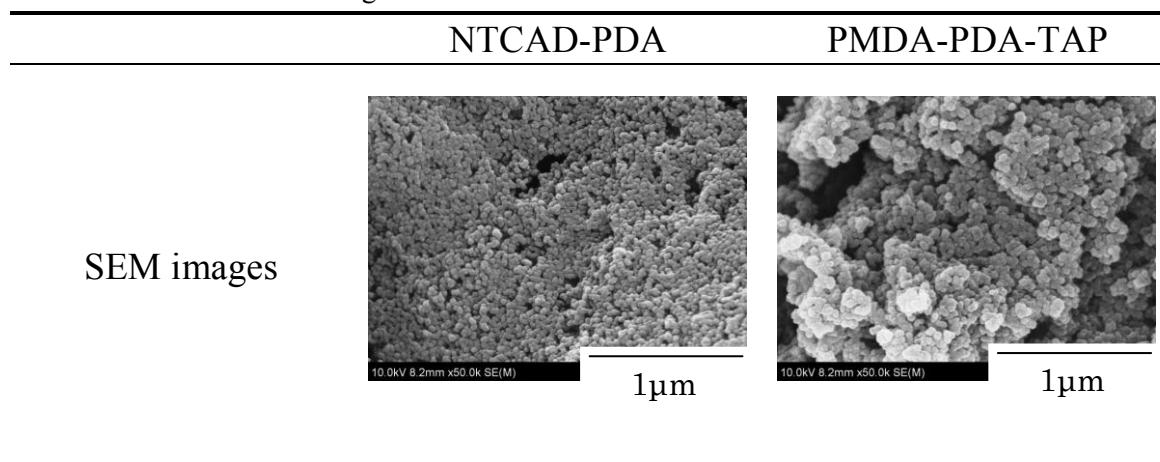
風乾したものは強固に凝集して粗大化して流動性がなく溶剤への再分散が不可能であった。これは粒子径が 30 nm と微細であるため比表面積が大きく、乾燥時に粒子間に凝集力が生じたためであると考えられる。そこで、乾燥時における凝集力を緩和させる方法として凍結乾燥と超臨界二酸化炭素乾燥を試みた。

凍結乾燥したものは SEM 画像(Table 4-2)による観察では凝集体を形成しているが、外観では粗大化しておらず粉体様であり溶剤への再分散が可能であった。超臨界二酸化炭素乾燥したのも、凍結乾燥と同様で、SEM 画像(Table 4-2)による観察では凝集体を形成しているが、外観では粗大化しておらず粉体様であり溶剤への再分散は可能であった。なお、操作や処理時間において凍結乾燥より簡便であった。また、超臨界法で乾燥した粒子の比表面積は 195.1 m<sup>2</sup>/g であり、大きな比表面積を示した。

凍結乾燥により得た NTCAD-PDA と PMDA-PDA-TAP の SEM 画像を Table 4-3 に示す。一次粒子は約 30 nm で粒子径はそろっており、SEM 画像(Table 4-3)による観察では凝集体を形成しているが、外観では粗大化しておらず粉体状をしており溶剤への再分散可能であった。

全芳香族ポリイミド粒子が前項の(b)法のポリイミドと比較して粒子径が小さくなるのは次のように考えられる。剛直な構造で分子間のパッキングが強いため、重合反応が進み沈殿が生じると反応部位の自由度が失われ早期に重合が終了するため、エーテルやケトンなどの柔軟な結合を有するものと比べて粒子径が小さくなると考えられる。なお、イミド化時における加熱処理によって分子量は増加するものと考えられる。

Table 4-3. SEM images of freeze-dried NTCAD-PDA and PMDA-PDA-TAP.



#### 4.3.4.2 全芳香族ポリイミド粒子の熱特性

今回合成した全芳香族ポリイミド粒子の TG/DTA 測定と DSC 測定で評価した熱分解温度 (Td)とガラス転移温度(Tg)を Table 4-4 に示す。熱分解温度が 614℃以上で明確なガラス転移温度を示さないことより、これらの粒子は微細であるが、物性を落とすことなく、プラスチックとして最高レベルの熱特性を有することが分かる。

Table 4-4. Thermal properties of all aromatic polyimide particles.

Sample code	Td (°C)	Tg (°C)
PMDA-PDA	619	None
NTCAD-PDA	626	None
PMDA-PDA-TAP	614	none

#### 4.3.4.3 全芳香族ポリイミド粒子の高機能化

全芳香族ポリイミド粒子は高性能化されたポリイミド粒子であると言えるが、官能基を導入して反応性を付与すれば、機能性も付与されるため、より価値の高い粒子となる。そこで、4.2.4 節で記した方法でアミノ基を有する全芳香族ポリイミド粒子を調製し、前述の方法と同様に、粒子に付与したアミノ基の反応性を Schotten-Baumann 反応を利用し確認した。一般的にアミノ基は酸クロライドとの反応性が高く、常温のアルカリ存在下で容易にアミド化を行うことができる。ここでは微粒子をトリエチルアミン存在下のアセトンに分散し、n-デカン酸クロライドを添加した。粒子にアミノ基が付与されて反応性を有していれば、n-デカン酸がアミド化反応により粒子に担持される(Fig.4-8)。なお n-デカン酸骨格はメチレン結合を有し、メチレン結合は赤外分光分析で 2840~3000 cm<sup>-1</sup> 付近に強い吸収を示す為、容易に確認できる。

Fig.4-8にn-デカン酸による処理前(A)と処理後(B)の粒子のFT-IR スペクトルを示す。処理後(B)において、処理前(A)には見られない  $2940\text{ cm}^{-1}$  と  $2680\text{ cm}^{-1}$  付近にメチレン結合による吸収が見られ、n-デカン酸骨格の存在を確認できる。したがって、このポリイミド粒子には反応性を有する活性なアミノ基が付与されていると考えることができる。

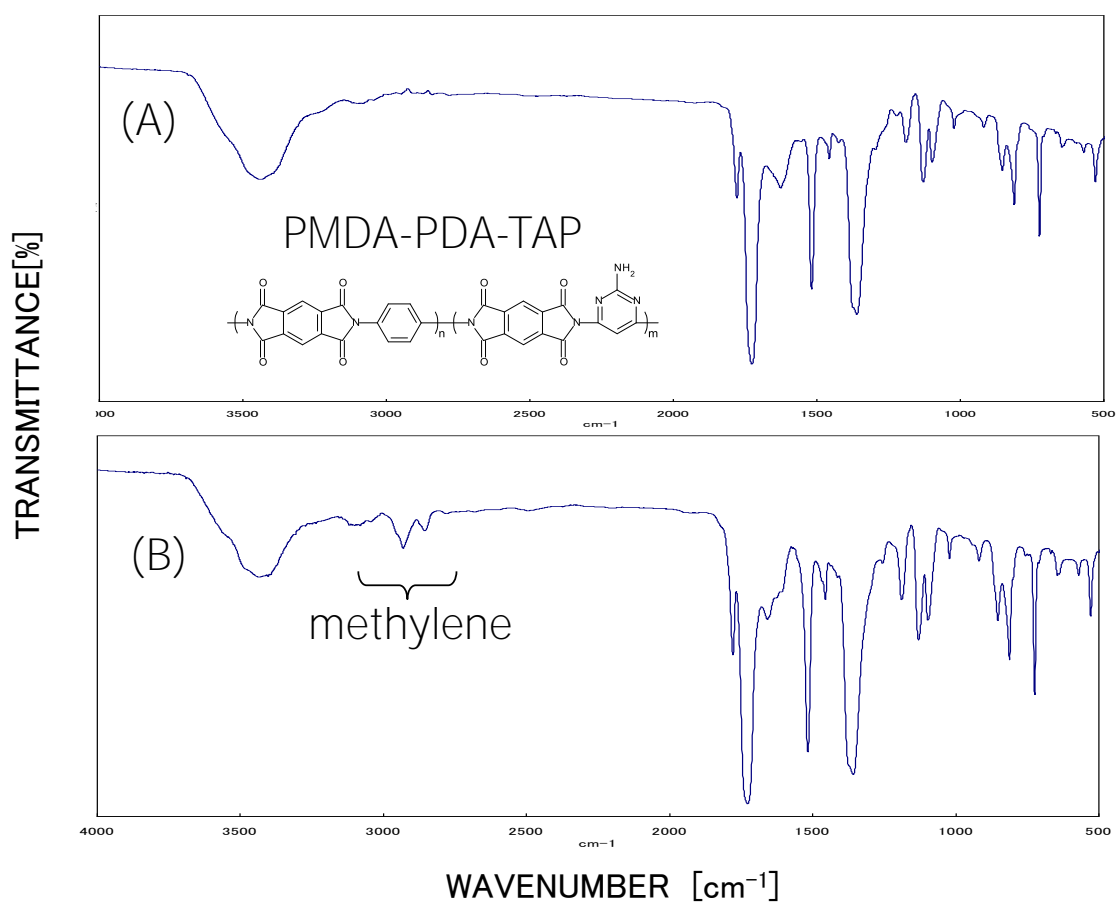
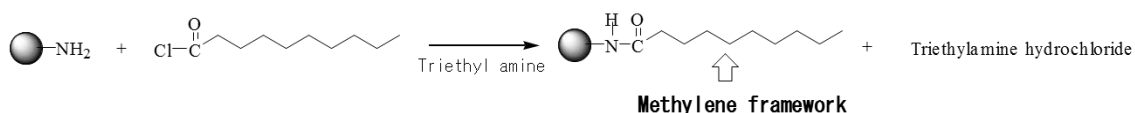


Fig.4-8 Infrared absorption spectrum of (A) amino group supported polyimide particles and (B) amino group supported polyimide particles treated by n-decanoic acid chloride.

#### 4.4 結言

官能基を有する高機能のポリイミド粒子と超耐熱性を有する全芳香族で高性能なポリイミド粒子を容易に製造する方法を見出した。

官能基を有するポリイミド粒子が

(a)TAP を原料の一部に用いたポリアミド酸の非プロトン極性溶媒の溶液を攪拌しながら加熱イミド化してアミノ基を有するポリイミド粒子を沈殿重合する方法、および

(b)アセトンや酢酸エチルなどの有機溶剤中でジアミンとテトラカルボン酸および TAP と反応させてポリアミド酸粒子を調製し、その後加熱イミド化してアミノ基を有するポリイミド粒子を調製する方法

の2つの方法で簡便に製造できることが分かった。(a)はマイクロメートルオーダーで粒子径のそろったアミノ基を有する粒子が、(b)法ではサブマイクロメートルサイズオーダーで粒子径のそろった同じくアミノ基を有する粒子を製造できることが分かった。さらに、(b)法でジアミンとして PDA を用い、テトラカルボン酸二無水物として PMDA および NTCAD を用いることにより、非常に優れた熱特性を有する全芳香族ポリイミドが 30 nm という非常に微細な粒子径で製造できることが分かった。

また、(a)および(b)の方法で製造したポリイミド粒子のアミノ基はいずれも反応性があり、表面修飾が可能であることが分かった。

官能基を有するポリイミド粒子は塗料、医療・医用、クロマトグラフ材料などへの応用が期待できる。また、非常に優れた耐熱性を有するため、耐熱性、耐候性信頼性や安定性など、信頼性の要求される用途への利用も期待できる。

#### 4.5 引用文献

1. 浅尾勝哉, 機能性ポリアミド微粒子の開発と応用性, *工業材料*, **55**, 36–41 (2007).
2. Osaka Prefectural Government, SumitomoBekelite Co Ltd, Method for producing functional polyamic acid composite particle and functional polyimide composite particle, *JP,2006-307146,A* .
3. K. Asao, Y. Yoshioka, Preparation and surface functionalization of fully aromatic polyimide particles, *The 18th SPSJ Polymer Materials Forum*, **18**, 1PC17 (2009).
4. K. Asao, Y. Yoshioka, Preparation of monodisperse fully aromatic polyimide particles, *58th SPSJ Annual Meeting*, **58**, 2Pd110 (2009).
5. K. Asao, K. Yamamoto, Y. Yoshioka, H. Tachi, W. Okada, Preparation and morphological control of polyimide particle by precipitation polymerization method, *Journal of Network Polymer,Japan*, **27**, 189–190 (2006).
6. 浅尾勝哉, ナノポリアミド微粒子の調製とサイズコントロール, *大阪府立産業技術総合研究所報告*, **20**, 69–73 (2006).
7. Osaka Prefectural Government, Sumitomo Bekelite Co Ltd, Polyamic acid and polyimide microfine particles and process for their production, *U S Patent 6187899* .
8. Osaka Prefectural Government, Sumitomo Bekelite Co Ltd, Functional polyamic acid microfine particles, functional polyimide microfine particles, and processes for their production, *U S Patent 6335418* .





## 第 5 章 高速気流中衝撃法による反応性ポリイミド粒子と球状多孔性シリカゲルとの複合化

### 5.1 緒言

2章、3章および4章において、新規に開発したポリイミド粒子の製造方法、高機能化および高性能化について記した。

これまでに開発したポリイミド粒子は、サブマイクロメートルからマイクロメートルのオーダーの粒子径範囲であり、粒子形態が球状、異形や不定形状のもの、粒子表面の形態が平滑あるいは凹凸状のもの、粒子表面に官能基を付与した反応性のものがある<sup>1)</sup>。

反応性のポリイミド粒子は、例えばイオン交換能を有するスルホン基やアンモニウム塩、相関移動触媒機能や重金属捕捉機能を有するクラウンエーテルやグリコール類などの機能性分子による修飾が可能である<sup>2)</sup>。これらの機能を有するポリイミドは多孔性シリカゲルをはじめとする多孔性粒子を担体にして複合化することにより、クロマトグラフ用充填剤、燃料電池用高分子電解質膜素材、工場や鉱山の廃水中に含まれる有害金属イオン吸着除去剤、IC 封止材や各種塗料のイオン性不純物の捕捉用添加剤などの信頼性と耐候性を要求される用途での利用が期待できる<sup>3)</sup>。

既往の研究において、官能基を有するポリアミド酸の溶液を多孔性シリカゲルに含浸したものを加熱処理することによって調製したポリイミドと多孔性シリカゲルの複合粒子は金属イオンの捕捉能力があり、耐熱性やハンドリング性も良好であると報告されている<sup>3)</sup>。しかしながら、この方法で調製した複合粒子は多孔性シリカゲルの細孔内部にポリイミドが充填されるため、特長である多孔性が失われる問題点がある。

ところで、粒子径の異なる異種粒子を効果的に複合する方法として高速気流中衝撃法がある。高速気流中衝撃法は乾式で物理的(機械的、熱的)エネルギーを用いて核となる粒子(母粒子)の表面を異なる素材の粒子(子粒子)で改質することによって機能性複合粒子を創製する技術であり、新素材の開発、粒子の性状の改質や向上や有用物質の少量化などの手法として各種産業に利用されている<sup>4,5)</sup>。したがって、高速気流中衝撃法を用いることにより、多孔性シリカゲルの表面のみをポリイミド粒子によって被覆して、シリカゲルの特長である内部の細孔を保持した状態で、表面は反応性を有する耐熱複合粒子を製造することが可能であると考えられる。しかし、これまでに高速気流中衝撃法によって、多孔性シリカゲルの表面を反応性ポリイミド粒子で被覆したという報告例はない。そこで本章では高速気流中衝撃法を用い、アミノ基を有する球状の反応性ポリイミド粒子(子粒子)と球状のクロマトグラフ用多孔性シリカゲル粒子(母粒子)との複合化を試み、最適処理条件を検討するとともに、調製した複合粒子の反応性の評価および形態観察、粒度分布、樹脂含有量、比表面積の測定を行った。

## 5.2 実験

### 5.2.1 試薬

3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA:粉末)と2,4,6-トリアミノピリミジン(TAP:粉末)は東京化成工業(株)製の試薬特級品をそのまま使用した。1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-Q:粉末)とビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(BAPS-M:粉末)は和歌山精化工業(株)製の工業製品をそのまま使用した。N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)とトルエンはキシダ化学(株)製の試薬特級品をモレキュラーシーブス 4A で脱水して使用した。多孔性シリカゲル粒子は和光純薬工業(株)製のワコーシル C-300(以下、多孔性シリカ粒子と略する)をそのまま用いた。

### 5.2.2 アミノ基を有するポリアイミド粒子の調製

第4章で記した(a)法と同様の方法で調製した。反応経路を Fig. 5-1 に示す。

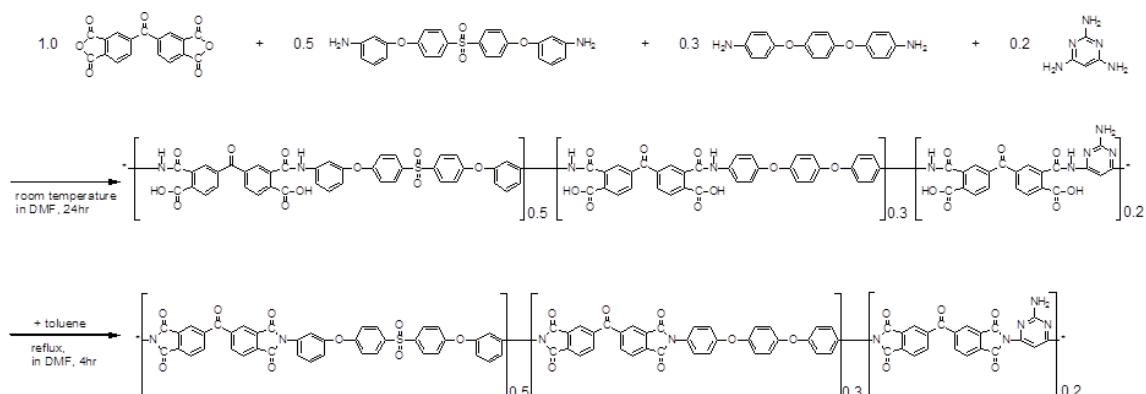


Fig.5-1 Reaction scheme of amino group supported polyimide particles.

### 5.2.3 実験装置

複合粒子の調製には高速気流中衝撃法((株)奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステム NHS-0 型)を用いた。装置内部の構造を Fig.5-2 に示す。本装置(以下ハイブリダイザーと記す)は、高速回転するローター、ステーターおよび循環経路から成り、ローターの中心部より装置内に投入された粒子は主にローターおよび粒子同士の衝突による衝撃、圧縮、剪断力を受け、気流と共に外周部へと移動し循環経路から再びローター中心部へと輸送される。この繰り返し操作により、粒子は短時間に複合化処理あるいは形状制御が可能となる<sup>5)</sup>。本装置の仕様は動力が 2.2 kW、ローター径が 118 mm、最大処理量が 50 g/batch である。

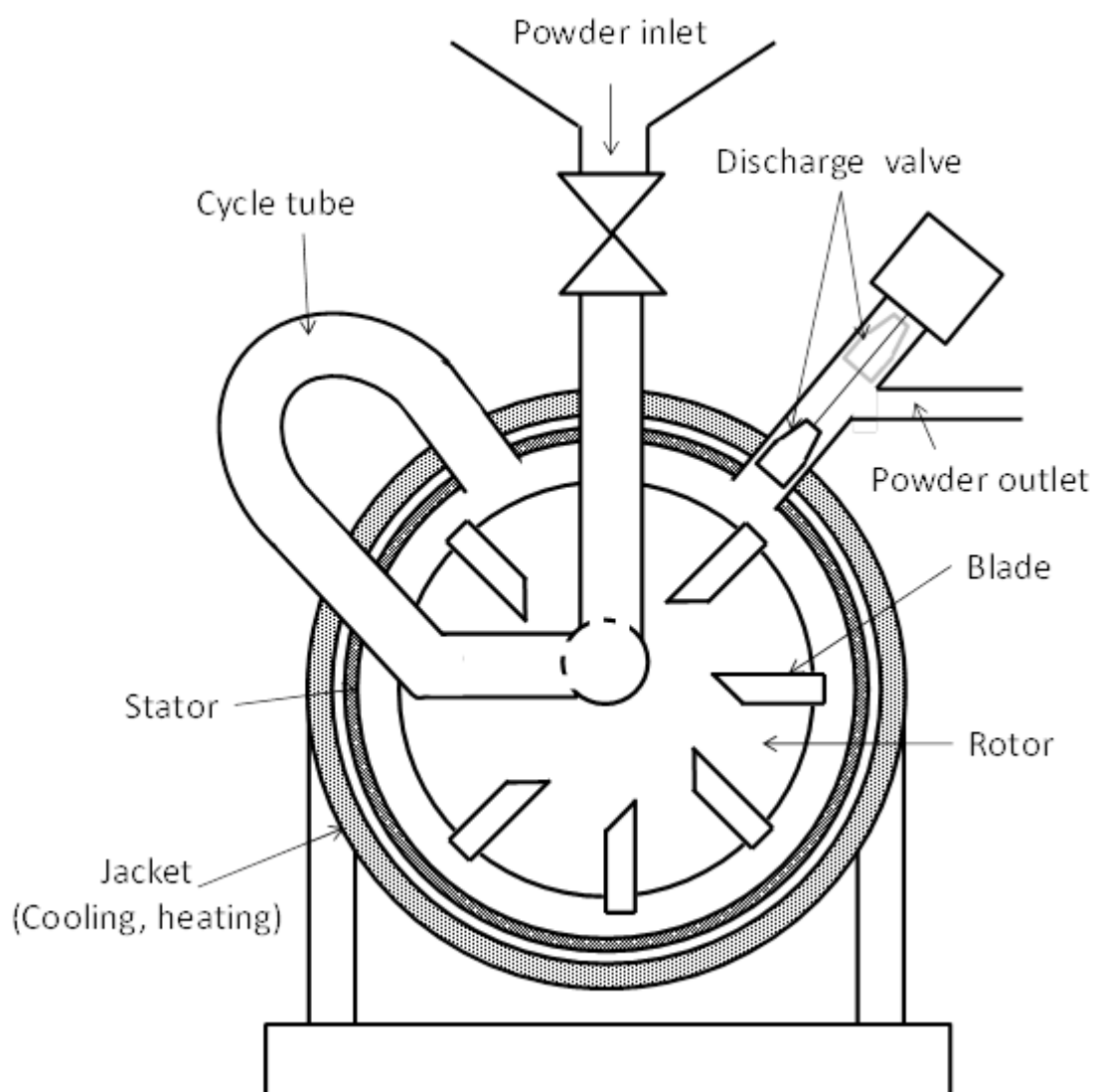
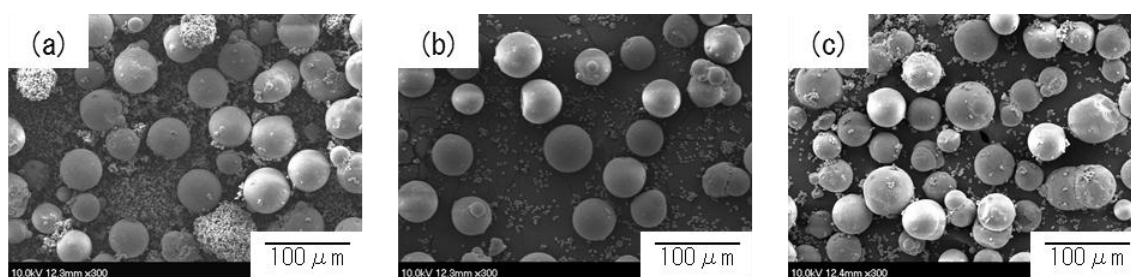


Fig.5-2 Illustration of internal structure of hybridization system.

#### 5.2.4 実験条件

アミノ基を有するポリイミド粒子と多孔性シリカ粒子との複合化実験はハイブリダイゼーションの操作因子として周速(ローター回転速度)、処理時間と粒子の配合比を変化させて行った。処理量は 10 g/batch、多孔性シリカ粒子とポリイミド粒子の配合比 [g/g] は 6.7/3.3、8.5/1.5、9.5/0.5、周速 [m/s] は 30、50、80、処理時間 [min] は 1、3、6、12 とした。試料の予備混合処理は乾燥した多孔性シリカ粒子とポリイミド粒子の混合物を乾燥窒素ガスで充填したプラスチックの袋中で振とうさせて行った。なお、予備混合物は全ての場合においてポリイミド粒子と多孔性シリカ粒子とは相互作用を示さない混合状態であった(Fig.5-3)。



Compounding ratio: (a) 6.7g/3.3g, (b) 8.5g/1.5g, (c) 9.5g/0.5g

Fig.5-3 SEM images of preliminary compounds.

#### 5.2.5 複合粒子の精製

ハイブリダイザーより排出された処理粒子の約 1 g を 500 ml のビーカー中で水 200 ml に分散し、マグネチックスターラーを用いて 5 分間攪拌して 200 ml のメスシリンダーに注ぎ、30 秒間静置した後、浮遊物を含む水を除去し沈殿物を分別した。沈殿物を再度 500 ml のビーカー中で水 200 ml に分散し、マグネチックスターラーを用いて 5 分間攪拌してから 200 ml のメスシリンダーに注ぎ、10 秒間静置した後、浮遊物を含む水を除去し沈殿物を分別して、室温で減圧乾燥し精製した複合粒子を得た。

#### 5.2.6 アミノ基の反応性評価

300 ml の三角フラスコ中でアセトン 50 ml に複合粒子 1 g を分散し、トリエチルアミン 5 g を加えた。これに n-デカン酸クロライド 1 g を添加し、室温で 10 分間マグネチックスターラーで攪拌した。次に複合粒子を遠心分離器で分離し、繰り返しアセトンで洗浄してから、24 時間室温で減圧乾燥した後、n-デカン酸の担持の有無(メチレン結合)を赤外吸収スペクトル(FT-IR)で分析して反応性を定性的に評価した。

### 5.2.7 評価方法

粒子の形態は(株)日立製作所社製の高分解能電界放出形走査型電子顕微鏡 (S-4700)を用いて観察した。

赤外吸収スペクトルはパーキンエルマー社製 FT-IR スペクトラムワンを用いて透過法 (KBr)で測定した。

平均粒子径および粒度分布は(株)堀場製作所製レーザ回折散乱式粒度分布測定装置 LA-920 を用いて湿式で測定した。なお、平均粒子径は球相当径で求め、粒度分布は体積分布形式で表示した。

樹脂含有率はセイコーインスツルメンツ(株)製示差熱重量計 TG/DTA320U を用いて昇温速度 10°C/min、空気気流中(200 ml/min)で測定し重量減少量より求めた。

嵩密度は筒井理科機器(株)製 A.B.D 粉体特性測定器を用いて測定した。

比表面積は日本ベル(株)製 BELSORP 18PLUS-SP を用いて BET 法(窒素ガス)によって測定した。

### 5.3. 結果および考察

#### 5.3.1 原料粒子の特性

##### 5.3.1.1 ポリイミド粒子の特性

ポリイミド粒子の粒度分布と走査型電子顕微鏡画像(以下 SEM 画像と略す)を Fig.5-4 に示す。SEM の拡大画像より、一次粒子の形態は球状であるが特徴的な襞状の凹凸のある表面形態を有することが分かる。また、SEM の全体画像より、粒子径は約  $3\ \mu\text{m}$  で良くそろっていた。一方、粒度分布測定では平均粒子径が  $9.7\ \mu\text{m}$  で  $3\sim 40\ \mu\text{m}$  の分布を示し、SEM 画像の観察結果と比べると粒子径が大きく、広い粒度分布を示した。これは、粒度分布測定が湿式(水媒体)であり、ポリイミド粒子は水中で凝集体を形成し易く、凝集状態で計測されたためであると考えられる。

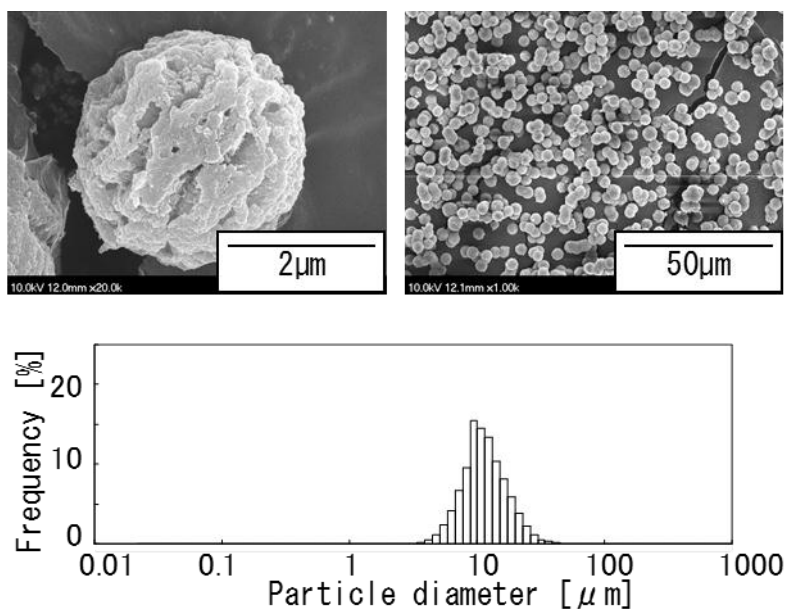


Fig.5-4 Particle size distribution and SEM images of polyimide particles.

### 5.3.1.2 多孔性シリカ粒子の特性

本研究に用いた多孔性シリカ粒子は球状であり破碎状のものとは比べて、流動特性に優れており取扱いが容易であるのが特長である<sup>7)</sup>。多孔性シリカ粒子の粒度分布とSEM画像をFig.5-5(a)とFig.5-6(a)にそれぞれ示す。粒度分布とSEM画像より51.5 $\mu\text{m}$ に主ピークを有する球状粒子であることが分かる。また、20 $\mu\text{m}$ 以下にショルダーが存在する。これはSEM画像の形態観察より、多孔性シリカ粒子の製造時に生じたと思われる副生成物あるいは破損物であると推察できる。

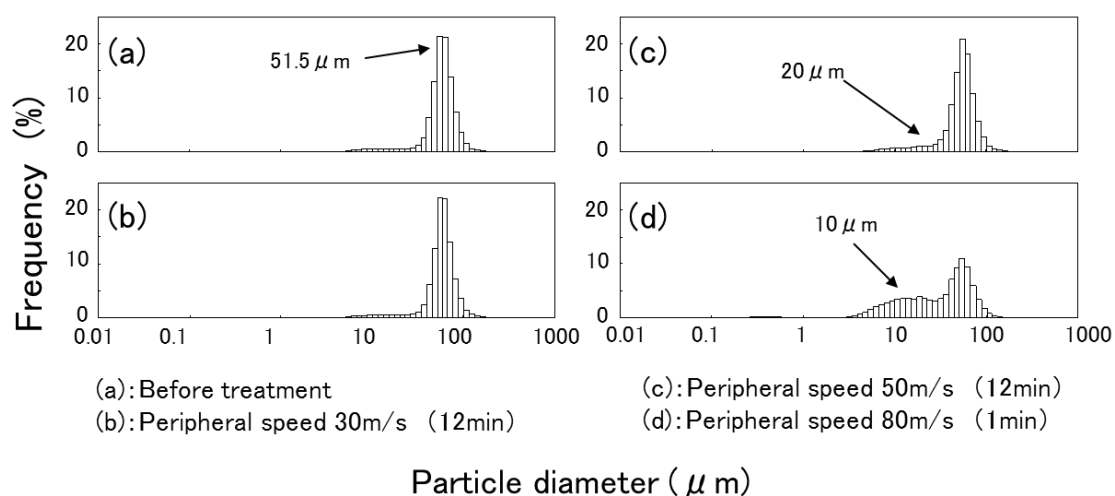


Fig.5-5 Temporal change in particle size distribution of porous silica gel.

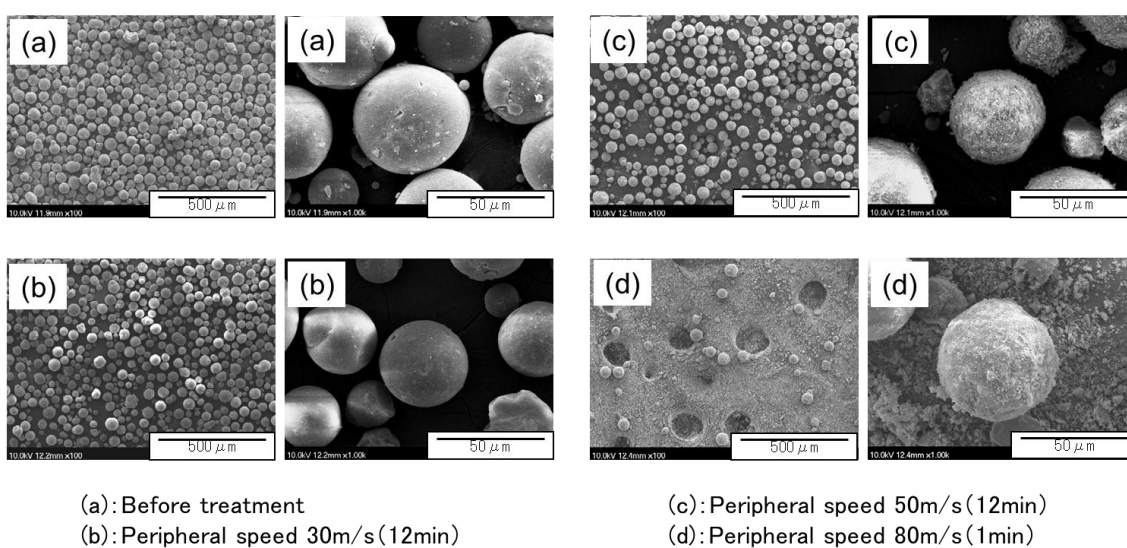


Fig.5-6 Temporal change in SEM images of porous silica gel.



### 5.3.2 ハイブリダイザーによる複合化処理条件の検討

ハイブリダイザーによる複合化処理において、周速(試料に与える衝撃力)と処理時間とが生成する複合粒子の形態や処理効率に影響を及ぼすことがこれまでに報告されている<sup>8)</sup>。周速が高速でかつ処理時間が長い程、多孔性シリカ粒子(母粒子)とポリミド粒子(子粒子)は強固な相互作用を形成する。しかし、過剰な周速や処理時間は、多孔性シリカ粒子の粉碎や粒子内部に崩壊を生じる可能性がある。そこで、まずローターの周速が多孔性シリカ粒子に及ぼす影響を調べた。多孔性シリカ粒子を単独処理し、周速と処理時間の影響を処理前後の粒度分布と SEM 画像で評価した。Fig.5-5 と Fig.5-6 に(a)処理前、(b)周速 30m/s で 12 分間、(c)周速 50 m/s で 12 分間および(d)周速 80 m/s で 1 分間の処理をした粒度分布と SEM 画像とをそれぞれ示す。なお、SEM 画像は全体画像と拡大画像とを併せて記載した。周速 30m/s で 12 分間の処理での粒度分布および SEM 画像に変化は見られなかった。周速 50 m/s で 12 分間処理したものは、粒度分布計測で 20  $\mu\text{m}$  以下に破碎物が生じたと推定できるショルダの増加がわずかに確認できる。SEM の全体画像では破碎や崩壊などの大きな変化は見られないが、拡大画像では表面が荒れていることが観察された。周速 80 m/s の 1 分間の処理では、粒度分布測定および SEM 画像の観察で粒子の崩壊が著しく、10  $\mu\text{m}$  前後の破碎された粒子が生成していることが確認できる。以上より、多孔性シリカ粒子を母粒子に用いる場合、周速 80 m/s は衝撃力が過大であり、周速 30 m/s あるいは周速 50 m/s での処理が望ましいことが分かった。

### 5.3.3 ハイブリダイザーによる多孔性シリカゲル粒子とポリイミド粒子との複合化処理

#### 5.3.3.1 周速 30 m/s での配合比と処理時間とが複合化におよぼす影響

配合比 6.7/3.3 の事前混合試料を周速 30 m/s で処理した場合の複合粒子の粒度分布と SEM 画像の経時変化を Fig.5-7 に、平均粒子径と樹脂含有率を Table 5-1 にそれぞれ示す。SEM 画像より、処理時間 1 分ではほとんど複合化されておらず、未複合の単独ポリイミド粒子が多数見られる。3 分以上のすべての処理時間において部分的に多孔性シリカ粒子とポリイミド粒子との複合が観察されるが、未複合のポリイミド粒子および多孔性シリカ粒子が多く存在した。また、Table 5-1 より仕込み量に対して処理後の樹脂(ポリイミド粒子)含有率が低いのは、ポリイミド粒子が装置内部のローター、ブレードや配管などへ付着し易く、装置内に残存する比率が高いためであると考えられる。なお、樹脂含有率は処理後に回収容器へ排出された試料に含まれるポリイミド粒子全量の値であり、多孔性シリカ粒子と複合したポリイミド粒子のみを示すものではなく未複合のものも含まれる。

以上より、ポリイミド粒子と多孔性シリカ粒子との複合化においては、周速 30 m/s ではエネルギーが小さく効果的な処理が困難であることが分かった。

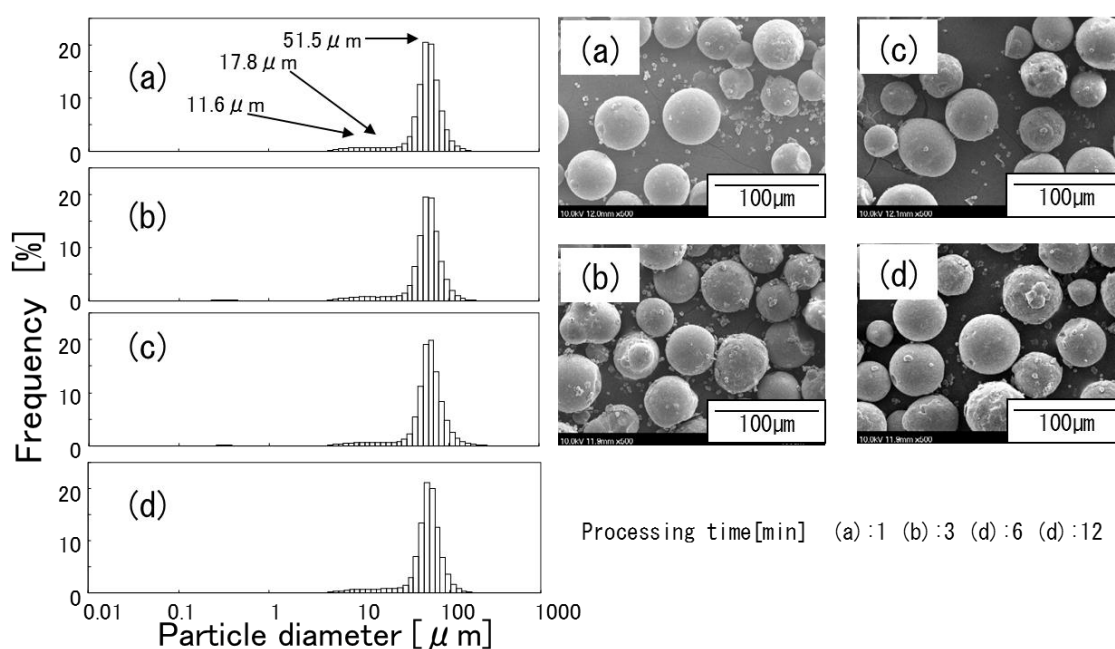


Fig.5-7 Particle size distribution and SEM images of the composite particles (compounding ratio: 6.7 g/3.3 g, peripheral speed 30 m/s).

Table 5-1. Mean particle size and resin content of the composite particles. (compounding ratio: 6.7 g/3.3 g, peripheral speed 30 m/s).

Processing time [min]	Mean particle size [ $\mu\text{m}$ ]	Resin content [%]
1	50.97	3.14
3	50.61	7.57
6	52.44	5.59
12	50.06	4.26

### 5.3.3.2 周速 50 m/s での配合比と処理時間とが複合化におよぼす影響

配合比 6.7/3.3 の事前混合試料を周速 50 m/s で処理した場合における複合粒子の粒度分布と SEM 画像の経時変化を Fig.5-8 に、平均粒子径と樹脂含有率を Table 5-2 にそれぞれ示す。粒度分布より、全ての処理時間において、0.3、11.6、17.8、51.5  $\mu\text{m}$  付近に 4 つのピークが確認でき、51.5  $\mu\text{m}$  が目的とする多孔性シリカ粒子とポリイミド粒子との複合粒子であると考えられる。処理時間 1 分(a)の SEM の拡大画像より、複合粒子は多孔性シリカ粒子の表面にポリイミド粒子が球体の粒子状で固定化されるのではなく、扁平化されて膜状に被覆されていることが確認できる。また、処理時間が増加してもポリイミド粒子の被覆による粒子径の顕著な成長は見られない。おそらく多重層の被覆がほとんど生じないためであると考えられる。0.3  $\mu\text{m}$  はハイブリダイザー処理によって生じたものと思われるが、SEM 画像の観察では何れの粒子に起因するものか判断できなかった。11.6  $\mu\text{m}$  はポリイミド粒子によるものであり、17.8  $\mu\text{m}$  は多孔性シリカ粒子に含まれる副生物や処理時の破碎によるものであることが SEM 画像より推察できる。処理時間が長くなるにしたがい、17.8  $\mu\text{m}$  を中心に分布をもつ粒子(多孔性シリカ粒子破碎物)の比率とポリイミドの樹脂含有率が増えている。これは、処理時間が初期の 1 分および 3 分では前述の周速 30 m/s の場合と同様に付着性の高いポリイミド粒子は装置内に残留するが、処理時間が長くなるとポリイミド粒子と多孔性シリカ粒子との複合化率が増えると共に、周速 30 m/s と比べて衝撃力が大きいため多孔性シリカ粒子の破碎が進み、残留していたポリイミド粒子が装置内の壁から剥離され易くなるためと考えられる。また、複合処理した粒子の平均粒子径が処理時間の増加に伴って小さくなっているのは、多孔性シリカ粒子の破碎粒子が増加したことによると推察できる。これらの結果より、配合比 6.7/3.3 で事前混合した試料を周速 50 m/s で 1 分以上処理することにより、ポリイミド粒子が多孔性シリカ粒子の表面を膜状に被覆した複合粒子を調

製できることが分かった。しかし、全ての処理時間で、粒度分布測定において 11.6  $\mu\text{m}$  および 17.8  $\mu\text{m}$  にピークを有する小粒子が多く混在した。

配合比 8.5/1.5 の事前混合試料を周速 50 m/s で処理した場合の複合粒子の粒度分布と SEM 画像とを Fig.5-9 に、平均粒子径と樹脂含有率を Table 5-3 にそれぞれ示す。生成比率や樹脂含有率は異なるが、全ての処理時間において前述の配合比 6.7/3.3 の場合と同様に 11.6  $\mu\text{m}$ 、17.8  $\mu\text{m}$  および 51.5  $\mu\text{m}$  にピークを持つ粒子が生成した。粒度分布の 51.5  $\mu\text{m}$  にピークを持つものが目的とする複合粒子であり、この場合も ポリイミド粒子が多孔性シリカ粒子の表面に粒子状で固定化されるのではなく、扁平化されて膜状に被覆されていることを SEM 画像より確認できる。また、SEM 画像の観察より、配合比 6.7/3.3 と比較して全ての処理時間において未複合のポリイミド粒子の存在が少なくなっている。これは、配合比 6.7/3.3 はポリイミド粒子が過多であり、配合比 8.5/1.5 ではポリイミド粒子の仕込み比率を減らしたことにより、過剰分の未複合ポリイミド粒子が減少したためであると思われる。したがって、配合比 8.5/1.5 の方が配合比として効果的であると考えられる。なお、平均粒子径が処理時間にしたがって減少しているのは配合比 6.7/3.3 の場合と同様で多孔性シリカ粒子の破砕粒子と思われる 17.8  $\mu\text{m}$  を中心とする小粒子が増加したためであると考えられる。特に 12 分間の処理では小粒子の増加が目立つ。これらの結果より、配合比 8.5/1.5 の事前混合試料を周速 50 m/s で 1 分以上の処理によって、多孔性シリカ粒子の表面をポリイミド粒子が膜状に被覆した複合粒子の調製は可能であるが、12 分間の処理では破砕された小粒子の混在が増加することが分かった。

同様に、Fig.5-10 に配合比 9.5/0.5 で事前混合した試料を周速 50 m/s で処理した複合粒子の粒度分布と SEM 画像とを、Table 5-4 に平均粒子径と樹脂含有率とをそれぞれ示す。配合比 6.7/3.3 や配合比 8.5/1.5 と異なり、処理時間の長短に関わらず粒度分布および樹脂含有率はほぼ一定である。SEM 画像の観察では、処理時間が長くなるに従い破砕粒子と表面が荒れた多孔性シリカ粒子がわずかであるが増加する。また、ポリイミド粒子と複合していない多孔性シリカ粒子の存在が確認できる。これは、複合化処理に要するポリイミド粒子の絶対量が不足しているためであると考えられる。

ところで、今回検討した中で効果的な条件で複合化処理した試料であっても未複合のポリイミド粒子や多孔性シリカ粒子の破砕物と思われる小粒子が混在している。しかし、これらの小粒子は水中での沈降法で容易に除去できる。Fig.5-11 に周速 50 m/s で配合比 8.5/1.5 で 6 分間処理した試料を精製した複合粒子の SEM 画像および粒度分布を示す。目的とする複合粒子の純度が高くなり、未複合のポリイミド粒子や多孔性シリカ粒子の破砕物などの小粒子が除去されていることが分かった。なお、精製後のポリイミドの含有量は 0.85%であった。

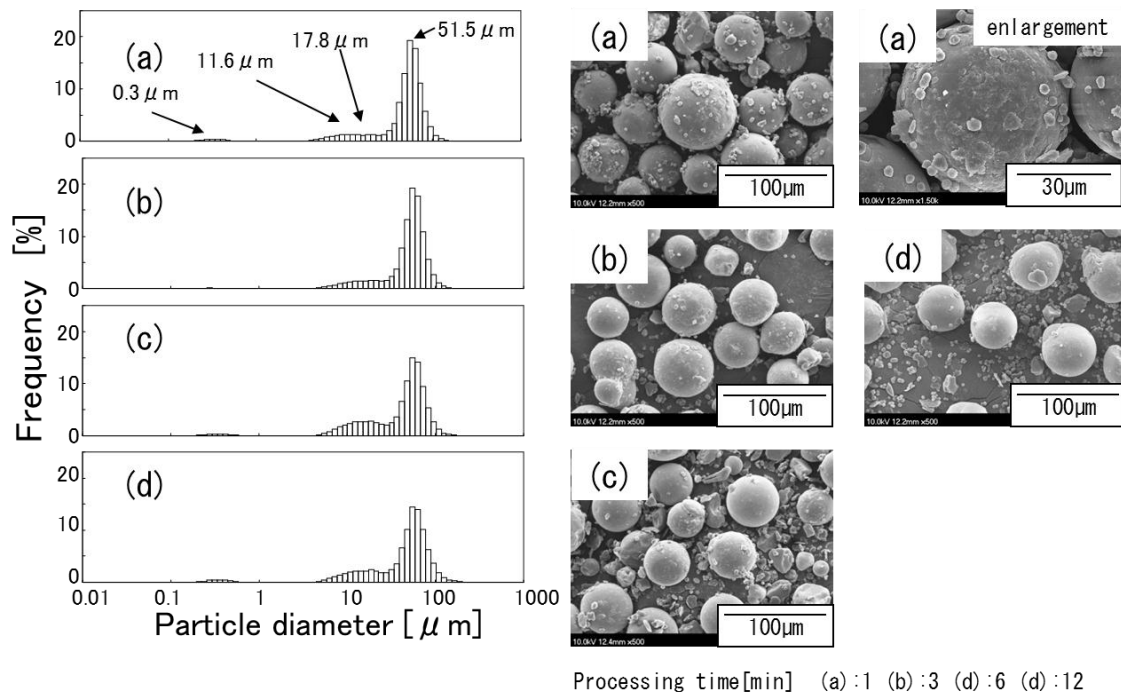


Fig.5-8 Particle size distribution and SEM images of the composite particles. (compounding ratio: 6.7 g/3.3 g, peripheral speed 50 m/s).

Table 5-2. Mean particle size and resin content of the composite particles. (compounding ratio: 6.7 g/3.3 g, peripheral speed 50 m/s).

Processing time [min]	Mean particle size [ $\mu\text{m}$ ]	Resin content [%]
1	47.69	5.54
3	47.57	4.25
6	44.15	8.46
12	45.84	13.51

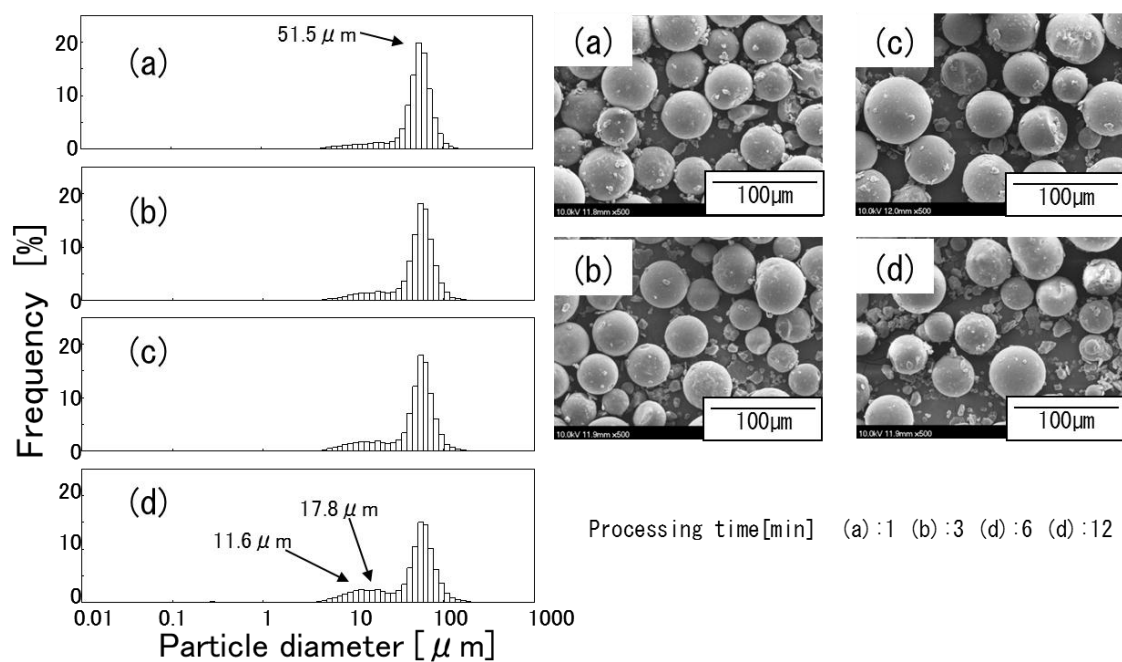


Fig.5-9 Particle size distribution and SEM images of the composite particles.  
(compounding ratio: 8.5 g/1.5 g, peripheral speed 50m/s).

Table 5-3. Mean particle size and resin content of the composite particles.  
(compounding ratio: 8.5 g/1.5 g, peripheral speed 50 m/s).

Processing time [min]	Mean particle size [ $\mu\text{m}$ ]	Resin content [%]
1	48.04	2.51
3	48.10	2.69
6	47.29	3.60
12	46.22	3.91

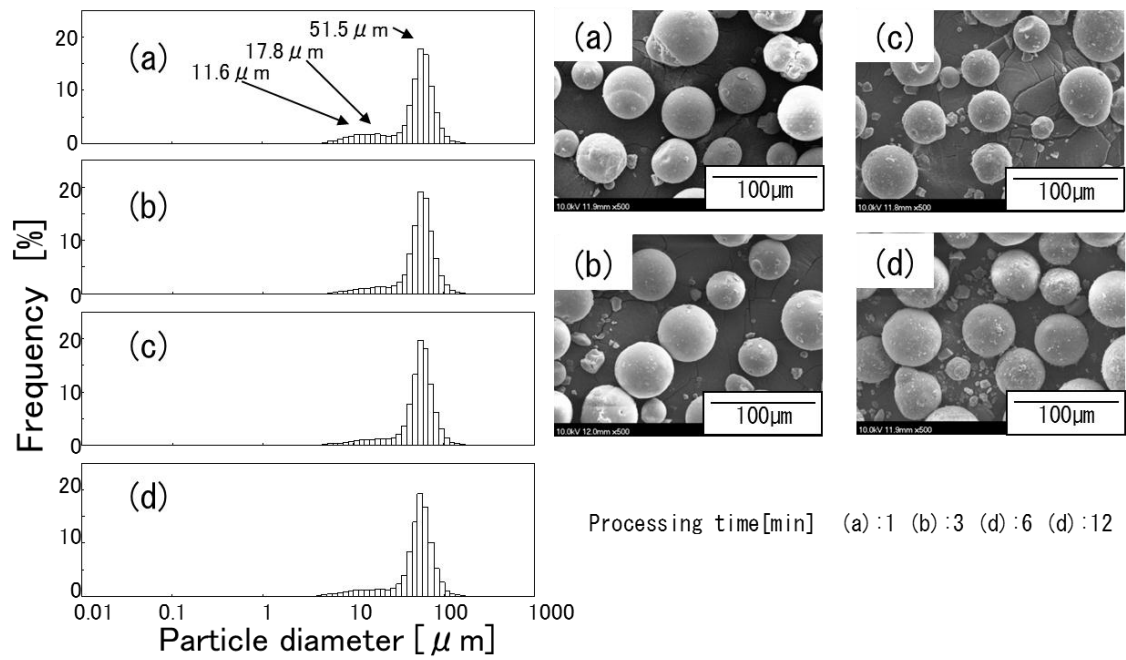
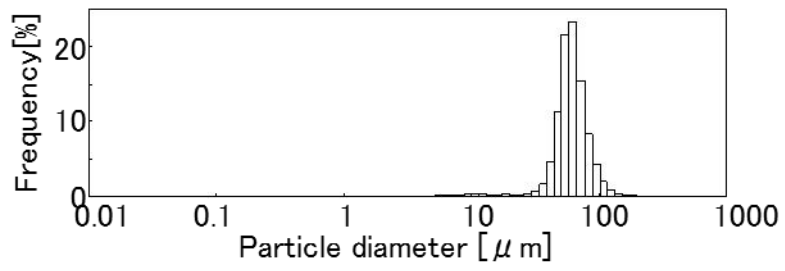
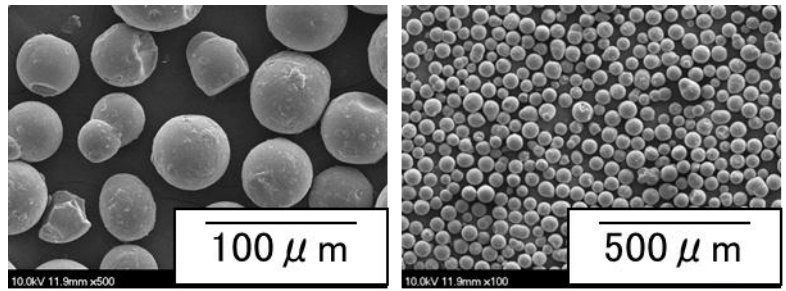


Fig.5-10 Particle size distribution and SEM images of the composite particles.  
 (compounding ratio: 9.5 g/0.5 g, peripheral speed 50m/s).

Table 5-4. Mean particle size and resin content of the composite particles.  
 (compounding ratio: 9.5 g/0.5 g, peripheral speed 50 m/s).

Processing time [min]	Mean particle size [μm]	Resin content [%]
1	47.29	0.97
3	48.43	1.21
6	48.5	1.01
12	46.95	1.29



Peripheral speed :50m/s  
Processing time :6min  
Compounding ratio :8.5g/1.5g

Fig.5-11 SEM images and particle size distribution of refined composite particles.



### 5.3.4 複合粒子の特性

#### 5.3.4.1 複合粒子の反応性

一般的にアミノ基は酸クロライドと反応性が高く、室温のアルカリ存在下において容易にアミド化反応をする(Schotten-Baumann 反応)。この反応を利用して前述の精製した複合粒子(精製複合粒子)のアミノ基の反応性を確認した。精製複合粒子をトリエチルアミン存在下のアセトンに分散し、n-デカン酸クロライドを加えると、粒子のアミノ基に反応性があればアミド化反応によりメチレン結合を有する n-デカン酸が担持させると考えられる(Fig.5-12)。精製複合粒子はメチレン結合を有さず、またアミノ基以外に酸クロライドと反応する官能基を有していない。したがって、処理後の精製複合粒子を FT-IR で分析しメチレン結合の存在の有無を確認すればアミノ基の存在とその反応性を確認できる。なお、FT-IR 分析は  $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$  のメチレン結合の赤外吸収を感度よく定性的に評価できる。Fig.5-13 に精製した複合粒子の n-デカン酸による処理前と処理後の赤外吸収スペクトルを示す。処理後において処理前に見られない  $2857\text{ cm}^{-1}$  と  $2928\text{ cm}^{-1}$  にメチレン結合による吸収が見られ、n-デカン酸骨格の存在を確認できる。これより、精製複合粒子のアミノ基が活性であり反応性を有することが分かった。

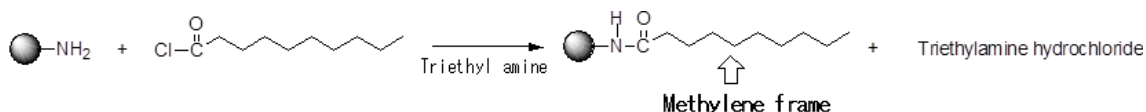


Fig.5-12 Reaction of amino group of composite particle and n-decanoic acid chloride.

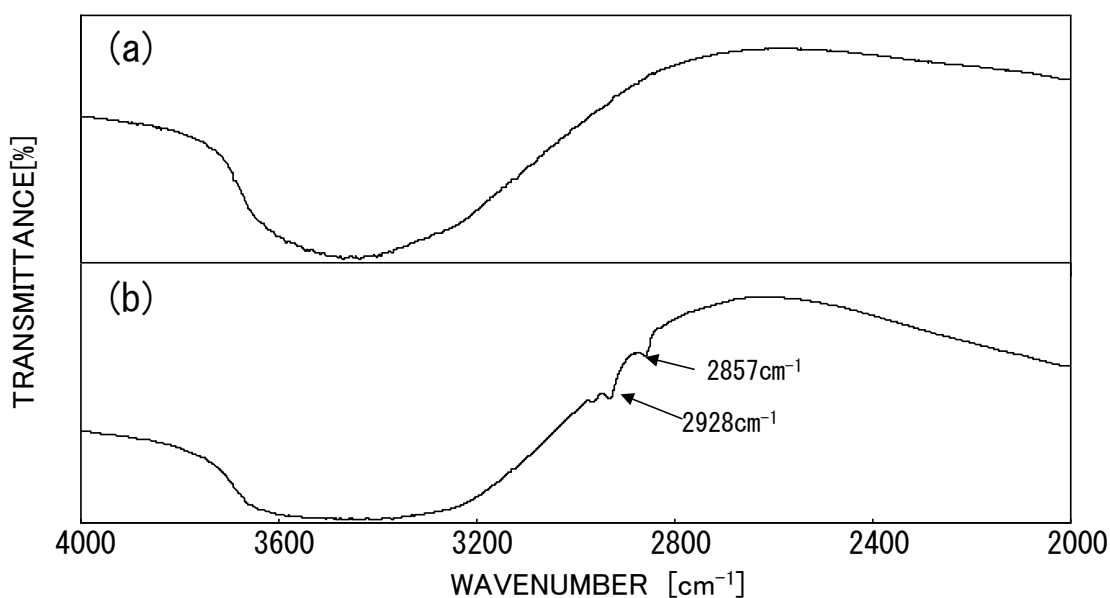


Fig.5-13 Infrared absorption spectrum of composite particle (a)before (b)after processed by n-decanoic acid chloride.

### 5.3.4.2 複合粒子の比表面積の評価

母粒子である多孔性シリカ粒子は球状で比表面積が大きいことを特長とする。複合化処理することによってその特長が失われることが懸念される。そこで、比表面積を、比表面積測定装置を用いて BET 法で測定し評価した。Table 5-5 に多孔性シリカ粒子とポリイミド粒子と複合化した比表面積を示す。なお、複合粒子は配合比 8.5/1.5 を周速 50 m/s で処理したものを評価に用いた。全ての処理時間において、複合粒子の比表面積が大きな低下を示さないのはポリイミド粒子の複合が多孔性シリカ粒子の内部まで入り込むのではなく、表面のみの被覆であるためと推定される。なお、ポリイミド粒子による被覆は密封されたものでなく、ガスや液体が通過する粗密なものであると考えられる。また、処理時間が長くなるにしたがって比表面積の低下傾向を示すのは、樹脂含有率の増加と、処理時の衝撃力により複合化した多孔性シリカ粒子の内部構造の崩壊の進行との 2 つの影響によるものと判断できる。

Table 5-5. Specific surface area of porous silica gel particle, polyimide particle and composite particle.

Sample	Specific surface area [m <sup>2</sup> /g]
Porous silica gel particle	480.8
Polyimide particle	35.5
Composite particle (a)	410.6
Composite particle (b)	432.1
Composite particle (c)	398.2
Composite particle (d)	320.1

Composite particle

- (a) compounding ratio:8.5 g/1.5 g, peripheral speed:50 m/s, Processing time:1 min
- (b) compounding ratio:8.5 g/1.5 g, peripheral speed:50 m/s, Processing time:3 min
- (c) compounding ratio:8.5 g/1.5 g, peripheral speed:50 m/s, Processing time:6 min
- (d) compounding ratio:8.5 g/1.5 g, peripheral speed:50 m/s, Processing time:12 min

#### 5.3.4.3 複合粒子の粉体特性

母粒子である多孔性シリカ粒子は球状で破砕状シリカゲル粒子と比べて流動性が高くハンドリングが良好であると考えられる<sup>7)</sup>。そこで疎充填嵩密度と密充填嵩密度の差から得られる圧縮度を比較することによって流動性の変化を評価した。圧縮度は粉体の流動性に最も影響をおよぼす因子で、20%以上の値を示す粉体は流動性が悪くなり架橋現象を起しやすくなる。Table 5-6 に多孔性シリカ粒子とポリイミド粒子と複合粒子の圧縮度を示す。複合粒子は配合比 8.5/1.5 を周速 50 m/s で 6 分間処理したものを評価した。処理前後の圧縮度は8.01%と9.84%であり、大きな変化はなく、良好な流動性を示すと考えられる。

Table 5-6. Compressibility rate of porous silica gel particle and composite particle.

Sample	Compressibility rate [%]
Porous silica gel particle	8.01
Composite particle	9.84

Composite particle compounding ratio:8.5 g/1.5 g, peripheral speed:50 m/s, Processing time:6 min.

#### 5.4. 結言

高速気流中衝撃法を用い、アミノ基を有するポリイミド粒子と球状多孔性シリカゲル粒子との複合化を検討した。その結果ポリイミド粒子は扁平化し多孔性シリカゲル粒子の表面を膜状に被覆して複合することが分かった。特に、配合比 8.5/1.5 の事前混合試料を周速 50 m/s で 1 分間、3 分間および 6 分間の処理で効果的に複合粒子が得られた。また、予備混合では双方の粒子は相互作用を示さない混合状態であったが複合粒子の形成に大きな影響はなかった。これらの条件で得られた複合粒子は複合化処理後も、母粒子の多孔性シリカゲル粒子の特長である比表面積の大きさや流動性を維持することが分かった。

高速気流中衝撃処理によって得られた複合粒子は水中での沈降法で精製することによって複合化に供されなかったポリイミド粒子や処理過程において破砕したシリカゲル粒子などの小粒子を容易に除去できることが分かった。また、精製した複合粒子のアミノ基は反応性を有し、酸クロライドと容易にアミド化反応することを確認した。

本法で調製した粒子は多孔性で比表面積が大きく反応性があり、耐熱性を有するので、要耐熱性のイオン交換樹脂やクロマトグラフ用担体などへの利用が期待できる。

## 5.5 引用文献

1. 浅尾勝哉, 機能性ポリイミド微粒子の開発と応用性, *工業材料*, **55**, 36–41 (2007).
2. Osaka Prefectural Government, SumitomoBekelite Co Ltd, Fine particles of functional polyamic acid, functional polyimide fine particles and their production, *JP, 4025943, B* .
3. Osaka Prefectural Government, SumitomoBekelite Co Ltd, Method for producing functional polyamic acid composite particle and functional polyimide composite particle, *JP, 2006-307146, A* .
4. K. Ukita, M. Kuroda, H. Honda, M. Koishi, Characterization of powder-coated microsponge prepared by dry impact blending method., *CHEMICAL & PHARMACEUTICAL BULLETIN*, **37**, 3367–3371 (1989).
5. L. Nara Machinery Co., Method for coating solid particle surface with polymer, *Japan patent JP, H06-107714, A* .
6. Osaka Prefectural Government, SumitomoBekelite Co Ltd, Method for producing functional polyamic acid composite particle and functional polyimide composite particle, *JP, 2006-307146, A* .
7. T. Uchiyama *et al.*, Particulate design by dry impact blending preparation method (Part1), *Hokkaidoritukougyoushikenjyohoukoku*, **292**, 83–92 (1993).

## 第 6 章 遊星ボールミルを用いたポリイミド粒子とカーボンナノチューブとの複合粒子の開発

### 6.1 緒言

前章までにおいて既に記したが、一般的にポリイミドは耐熱性、耐薬品性、力学的特性、電気絶縁性や耐放射線性などにおいて優れた特長を示す高分子材料である。ポリイミドはこれらの優れた特徴を活かし、航空・宇宙関連、各種トランスポートのエンジン周辺部、電気・電子機器、半導体用途、オフィス機器などの各種産業分野への用途展開がなされており 21 世紀の先端技術を支える材料の一つとなっている<sup>1)</sup>。また、ポリイミドは、炭素繊維、黒鉛、セラミックス粒子や多孔性シリカゲルなどと複合化することにより、強度、熱変形温度、寸法安定性、耐摩耗性、帯電防止あるいは絶縁性などの機能を向上する。特に、近年ポリイミドに導電性の付与を目的としてカーボンナノチューブ(CNT)とのナノメートルレベルでの複合が検討されている<sup>2)</sup>。CNT は従来の炭素材料と比べて少量の添加でポリイミドに導電性、力学的特性、電磁波シールド効果、帯電防止効果、放熱効果や摺動特性を発現させることができる。また、添加する CNT が少量でよい場合、ポリイミドの特長である熱的性質をそこなくことなく様々な特性を付与することができる<sup>2)</sup>。用途として、自動車部品、航空機エンジン部品、人工衛星用アンテナやソーラーセル、半導体製造時のプロセス材料、ハードディスクドライブ部品、プリンターなどの電子写真用途における転写ベルトや定着ベルトなど、多種多様な分野が想定できる<sup>2)</sup>。しかし、CNT は相互の強い凝集力によって束状あるいは縄状に凝集しているため、樹脂に均一に分散させることが困難である<sup>3)</sup>。CNT をポリイミド中に均一分散させるために、これまでに次のような複合化方法が検討されている。(i)界面活性剤を用いて CNT を分散した液とポリイミド溶液との混合液をキャスト法で展開した後に溶剤を蒸発して薄膜状に成形する方法<sup>3)</sup>、(ii)界面活性剤を用いて CNT を分散した液とポリイミド溶液との混合液を貧溶媒に滴下して CNT と多孔性ポリイミド複合体を調整する方法<sup>4)</sup>、(iii)熱可塑性ポリイミドに CNT のマスターバッチを添加して押し出し機で加熱熔融混練する方法<sup>5)</sup>、などの報告がある。しかし、これらの方法は界面活性剤の残留((i)と(ii))、CNT の添加量の制約(iii)などの難点がある。また、CNT を分散した液、溶媒に溶解するポリイミドや熔融流動性を有するポリイミドという限られた原料しか活用できないという問題点もある。

そこで、本章では容易に合成できる表面に凹凸を有するポリイミド粒子と工業用途として量産化されているマルチウォール CNT(以下 CNT と略す)を原料に用い、遊星ボールミルの処理によって、ポリイミドと CNT とのナノメートルレベルでの混合および複合化を試みた。

## 6.2 実験

### 6.2.1 試薬

カーボンナノチューブ(CNT)はナノシル社製、NC7000( $\phi$  9 nm、長さ 1.5  $\mu$ m)を使用した。3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA:粉末)は東京化成工業(株)製の試薬特級をそのまま使用した。1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-Q:粉末)とビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(BAPS-M:粉末)は和歌山精化工業(株)の工業製品をそのまま使用した。N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)およびトルエンはキシダ化学(株)製の試薬特級品をモレキュラーシーブス 4A で脱水して使用した。

### 6.2.2 ポリイミド粒子の合成

ポリイミド粒子は次に記す操作で合成した<sup>9)</sup>。まず、ポリイミドのプレポリマーであるポリアミド酸の溶液を、BTDA(0.10 mol)、BAPS-M(0.05 mol)と TPE-Q(0.05 mol)とを DMF(500 ml)中、25°Cで 24 時間、窒素ガス下で攪拌して調製した。次に、ポリアミド酸溶液(500ml)にトルエン(100 ml)を加え、4 時間還流した。反応容器は市販の 1000 ml セパラブルフラスコを用い、還流冷却器とセパラブルフラスコとの間にディーンスターク管を付け、錨型攪拌棒により 6 s<sup>-1</sup>で攪拌した。イミド化反応にともない副生成する水はトルエンとの共沸により反応系外のディーンスターク管にトラップし、トルエンはオーバーフローによりフラスコ中に戻して反応を進めた。反応終了後、沈殿生成したポリイミド粒子をろ過により分離し、DMF およびアセトンで洗浄することにより精製した。

### 6.2.3 評価装置

粒子および成形物の形態は(株)日立製作所製高分解能電界放出形走査電子顕微鏡(S-4800)を用いて観察した。

赤外吸収スペクトルは(株)パーキンエルマー製 FT-IR スペクトラムワンを用いて透過法(KBr)により測定した。

熱分解温度はセイコーインスツルメンツ(株)製示差熱重量計(TG/DTA320U)を用いて昇温速度 10°C/min、窒素気流中(200 ml/min)で測定した。

ガラス転移温度はセイコーインスツルメンツ(株)製示差走査熱量計(DSC220CU)を用いて 20°C/min で測定した。

体積抵抗率は(株)三菱化学アナリテック製のロレスタ(GP MCP-T610 型 4探針法)およびハイレスタ(UP MCP-HT450 型 2重リングプローブ法)を用いて測定した。

#### 6.2.4 遊星ボールミル

遊星ボールミルはフリッチュジャパン(株)の遊星型微粉碎機(p7)を用いた。遊星ボールミルは、公転する台座と自転する容器が逆回転運動を繰り返すことで強い遠心力を発生し、容器中の試料とボールが激しく衝突し合って機械的エネルギーが生じ、効果的に圧縮・衝撃破碎と摩砕により微粉碎できる装置である。容器はメノウ製の内容量が 45 ml のものを、ボールはメノウ製の直径 15 mm と 10 mm のものを組み合わせて用いた。

#### 6.2.5 複合化処理条件

遊星ボールミルを用いて、ポリイミド粒子と CNT を Table 6-1 に記した条件で 10 分間の複合処理を行った。表中の CNT (kg)と Polyimide particle (kg)は CNT およびポリイミド粒子の仕込み量、Rotation ( $\text{min}^{-1}$ ) は遊星ボールミルの容器の自転数、Revolution ( $\text{min}^{-1}$ )は台座の公転数、15mm ball (number)と 10 mm ball (number)は粉碎媒体として用いた直径 15 mm と 10 mm のメノウボールの数である。なお、本装置における Rotation ( $\text{min}^{-1}$ ) および Revolution ( $\text{min}^{-1}$ )が 1600 と 800 の場合に容器内部にかかる重力加速度は 43.62 G であり、666 と 333 の場合は 7.55 G である。なお、以下の本文中において複合処理物を複合粒子と記す。また、それぞれの条件で得られた複合粒子を試料 A、試料 B の様に略す。

処理条件によって得られた複合粒子の形態は SEM による画像観察により評価した。また、複合粒子の約 0.15 kg を直径 10 mm の円形平板成形用金型により室温において 222.7 MPa でプレス成型し、体積抵抗率の測定および SEM による組織観察をおこなった。



Table 6-1. Processing conditions to composite polyimide particle/CNT by planet ball mill.

Sequence	Code	CNT (kg)	PI particle (kg)	Rotation (min <sup>-1</sup> )	Revolution (min <sup>-1</sup> )	15mm ball (number)	10mm ball (number)
I	A	0.20×10 <sup>-3</sup>	1.00×10 <sup>-3</sup>	1600	800	0	20
	B	0.10×10 <sup>-3</sup>	1.00×10 <sup>-3</sup>	1600	800	0	20
	C	0.05×10 <sup>-3</sup>	1.00×10 <sup>-3</sup>	1600	800	0	20
	D	0.01×10 <sup>-3</sup>	1.00×10 <sup>-3</sup>	1600	800	0	20
II	E	0.20×10 <sup>-3</sup>	1.00×10 <sup>-3</sup>	1600	800	6	10
	F	0.10×10 <sup>-3</sup>	1.00×10 <sup>-3</sup>	1600	800	6	10
	G	0.05×10 <sup>-3</sup>	1.00×10 <sup>-3</sup>	1600	800	6	10
	H	0.01×10 <sup>-3</sup>	1.00×10 <sup>-3</sup>	1600	800	6	10
III	I	0.20×10 <sup>-3</sup>	1.00×10 <sup>-3</sup>	666	333	6	10
	J	0.10×10 <sup>-3</sup>	1.00×10 <sup>-3</sup>	666	333	6	10
	K	0.05×10 <sup>-3</sup>	1.00×10 <sup>-3</sup>	666	333	6	10
	L	0.01×10 <sup>-3</sup>	1.00×10 <sup>-3</sup>	666	333	6	10

## 6.3 結果および考察

### 6.3.1 原料粒子の形態

ポリイミド粒子の化学構造と形態の走査型電子顕微鏡写真の画像 (SEM 画像) を Fig.6-1 に示す。ポリイミド粒子は表面に凹凸を有する独特の形態を有する球状粒子であり、粒子径が  $1.5\sim 3.0\ \mu\text{m}$  程度であることが分かる。なお、ポリイミド粒子は FT-IR 測定によって  $1780\ \text{cm}^{-1}$  と  $720\ \text{cm}^{-1}$  付近にイミド基に基づく特性吸収が認められた。また、熱分解温度は  $540^\circ\text{C}$  で、ガラス転移温度は  $245^\circ\text{C}$  であり、非常に優れた耐熱性を示す。

Fig.6-2 に CNT の SEM 画像を示す。図より CNT のナノメートルサイズの繊維が絡み合い凝集していることが分かる。

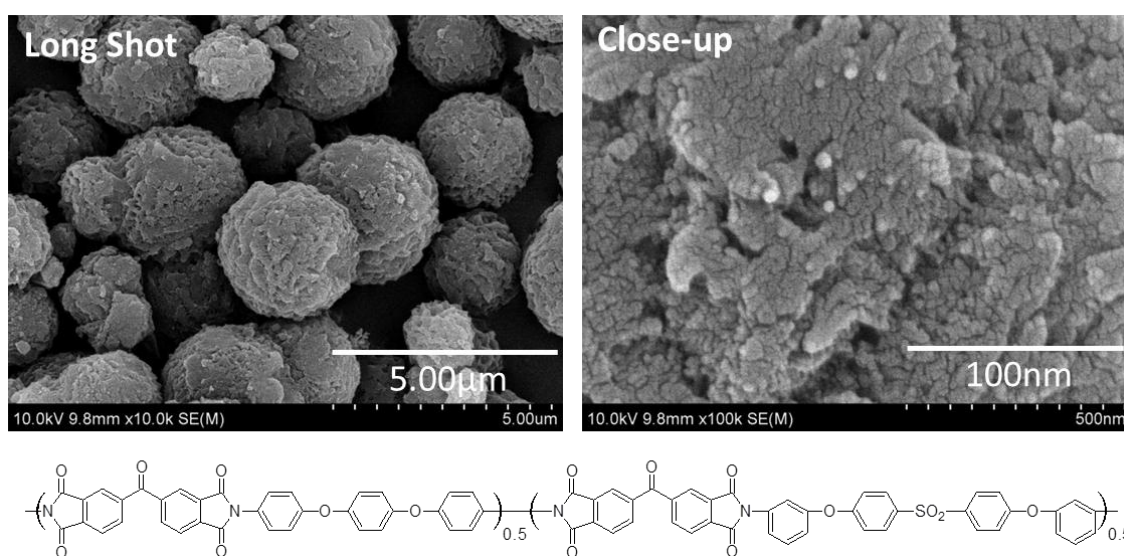


Fig.6-1 SEM images and structural formula of polyimide particle.

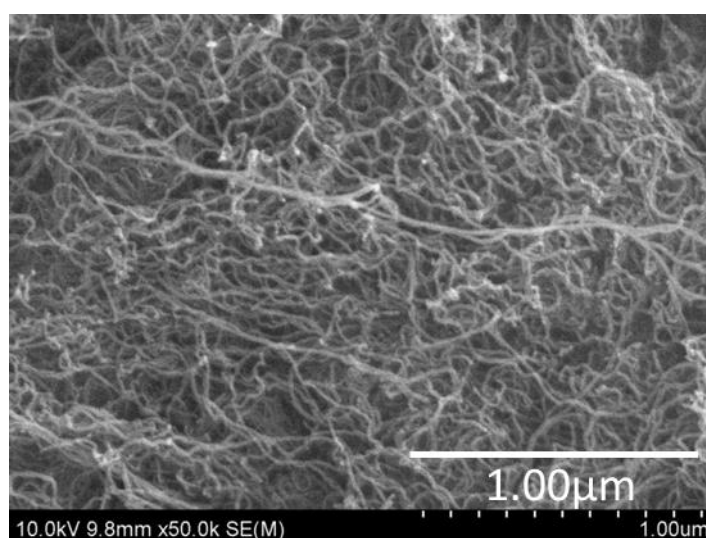


Fig.6-2 SEM image of CNT.

### 6.3.2 ナノ複合粒子の形態評価

Fig.6-3 に遊星ボールミルを用いて自転  $1600 \text{ min}^{-1}$ 、公転  $800 \text{ min}^{-1}$ 、10mm ボールが 20 個で、CNT とポリイミド粒子の仕込み比率を変えて 10 分間処理して得た複合粒子 (Sequence I 試料 A、B、C、D) の SEM 画像を示す。a 列より、試料 A～D においてポリイミド粒子が粉砕され、粉砕されたポリイミドがマトリックス状となり、その中に CNT が分散して凝集体を生成していることが分かる。CNT は処理前において Fig.6-2 に示すように絡み合っているが、処理後には CNT の含有量の多い試料 A と B でも CNT がほぐれて分散している様子が分かる (Fig.6-3 の B の a 列画像)、今回合成したポリイミド粒子は微細なナノ粒子が凝集して形成された様な形態であり (Fig.6-1 の close-up 画像)、強い剪断力や衝撃力によって破砕されて微細化し易いと考えられる。これは本ポリイミド粒子の表面がひだ状の凹凸で構成されており、粒子表面にクラックが生じているのと同様で、ノッチ効果が働き粉砕され易いものと考えられる。ノッチ効果とはミゾや穴などがある材料に応力を加えると、その集中効果によって強さが低下する効果をいう。本条件では、ポリイミド粒子は粉砕されてマトリックスとなり CNT が分散した二次凝集体を形成していることが分かる。凝集体は Fig.6-4(a) の模式図に記すようにポリイミド粉砕物と CNT との粒子間相互混合がなされていると考えられる。なお、Fig.6-3 中の試料 A において、矢印で示したように若干未粉砕のポリイミド粒子が残っていた。これは同じ粉砕条件でありながら、試料 A の場合、CNT の添加量が多いため、クッション効果が働き、ポリイミド粒子に加わる粉砕エネルギーが緩和されたためであると考えられる。

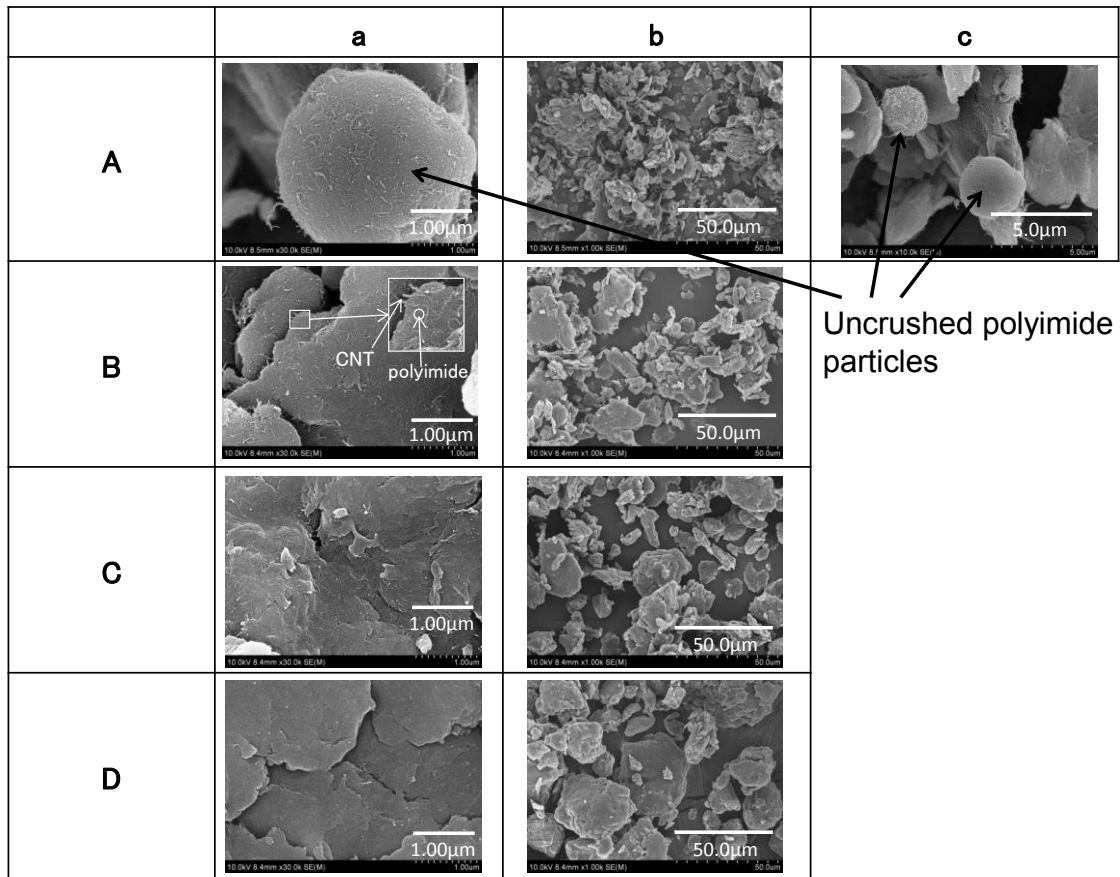


Fig.6-3 SEM images of polyimide/CNT composites (Sequence I A, B, C, D)

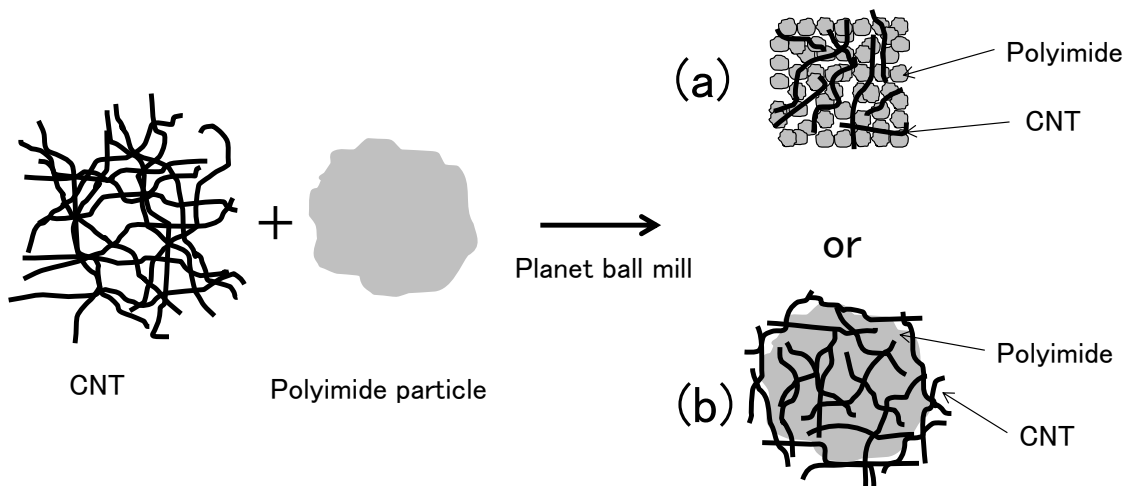


Fig.6-4 Schematic diagrams of composite particles.

Fig.6-5 に自転  $1600 \text{ min}^{-1}$ 、公転  $800 \text{ min}^{-1}$ 、15 mm ボールが 6 個、10 mm ボールが 10 個で、CNT とポリイミド粒子の仕込み比率を変えて 10 分間処理して得た複合粒子 (Sequence II 試料 E、F、G、H) の SEM 画像を示す。前述の Fig.6-4 の場合と同様にポリイミド粒子は粉砕されて微細化してマトリックスとなり、CNT はポリイミド中に分散されて粒子間相互混合がなされている。また、試料 A と同じ配合率である試料 E は完全に粉砕されており、未粉砕粒子は観察されない。これは、前述の条件では 10 mm ボールを 20 個使用したが、本条件では 10 mm ボールの 10 個に代えてサイズの大きな 15 mm ボールを 6 個用いたことにより粉砕エネルギーが増大し粉砕効率が向上したためであると考えられる。SEM 画像より本条件においても Fig.6-4(a) のようなポリイミドと CNT が複合体を形成していることが分かる。なお、粉砕エネルギーが増大するため、Sequence I と比べて容器内の温度が上昇すると予想されるが、ポリイミド粒子のガラス転移温度が  $245^{\circ}\text{C}$ 、熱分解温度が  $540^{\circ}\text{C}$  と非常に優れた耐熱性を有するため、ほとんど温度の影響はないと考えられる。

Fig.6-6 に自転  $666 \text{ min}^{-1}$ 、公転  $333 \text{ min}^{-1}$ 、15 mm ボールが 6 個、10 mm ボールが 10 個で、CNT とポリイミド粒子の仕込み比率を変えて 10 分間処理して得た複合粒子 (Sequence III 試料 I、J、K、L) の SEM 画像を示す。前述の E から H の処理条件に対し、容器の自転速度および台座の公転速度を低速にして試料に与えるエネルギーを小さくして複合処理したものである。I から L の全てにおいてポリイミド粒子の形態はほとんど変化せずに原形の形態を保持している。また、CNT は部分的に凝集体が存在するが、Fig.6-4 の模式図(b)のようにポリイミド粒子の表面を覆って複合化していることが分かる。Fig.6-6 の画像より、ポリイミド粒子を覆っている CNT はポリイミドの粒子径より短くなっている。これは処理中に CNT が切断されて短くなったもの、および CNT の長さは分布を持っており処理により解れた短い領域の CNT がポリイミド粒子の表面を被覆したとも考えられる。正確な計測は困難であるが、画像より大体  $0.5 \mu\text{m}$  以下であることが観察できる。ポリイミド粒子の粒子径が  $1.5\sim 3.0 \mu\text{m}$  程度あるため、ある程度の長さ ( $0.5 \mu\text{m}$  程度) 以下でないと粒子の表面に沿っての被覆が困難なためであると考えられる。なお、全ての CNT が被覆に供されたのではなく Fig.6-6 の I と J の(c 列)の画像のように凝集した CNT が複合化に供されずに部分的に残存する。したがって、本条件によるポリイミド粒子と CNT との複合は、CNT が分散処理により切断されたもの、及び短い領域の CNT が処理中に解れてポリイミド粒子表面を被覆できる長さのものが被覆したものと考えられる。

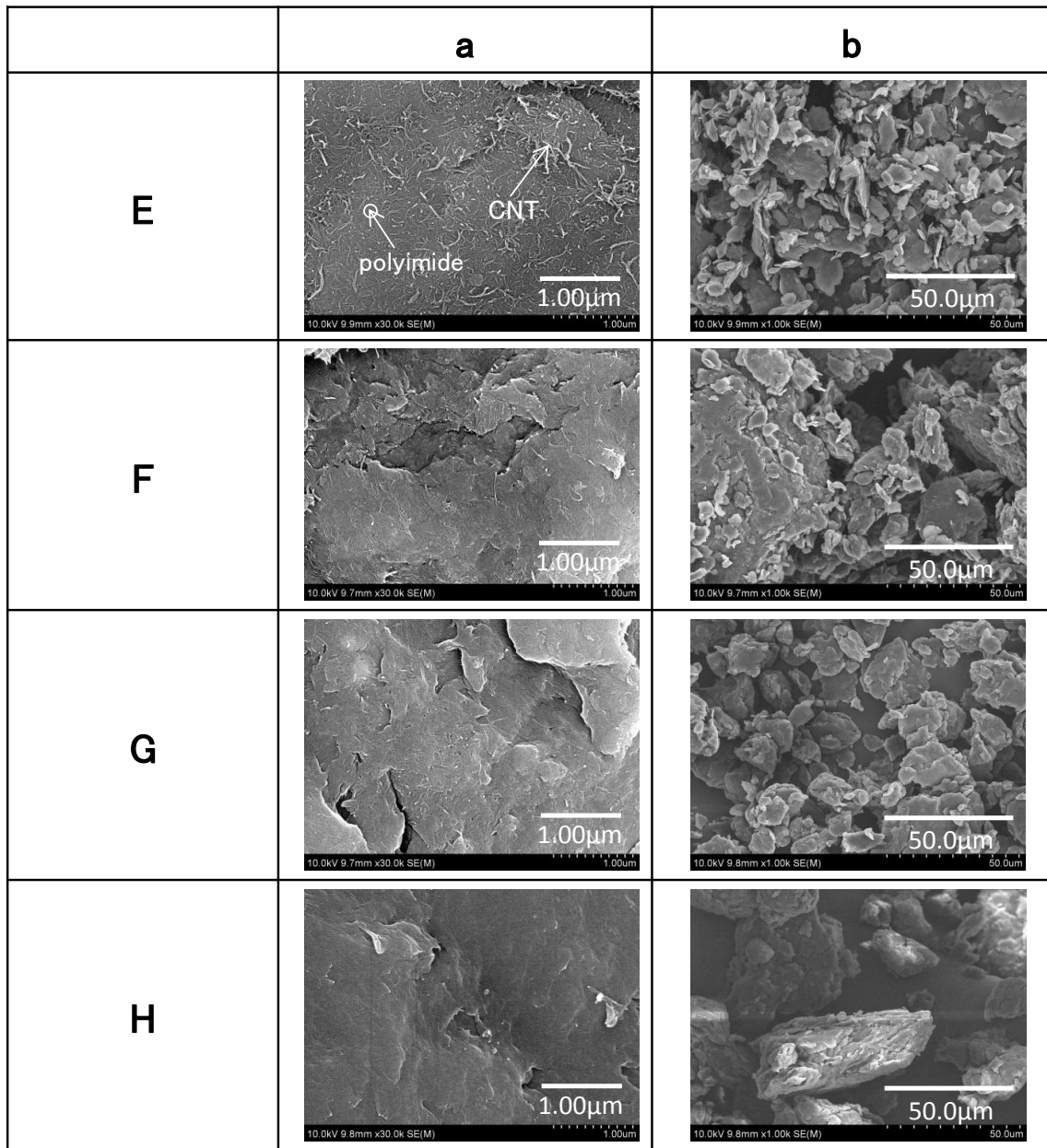


Fig.6-5 SEM images of polyimide/CNT composites (Sequence II E、F、G、H)

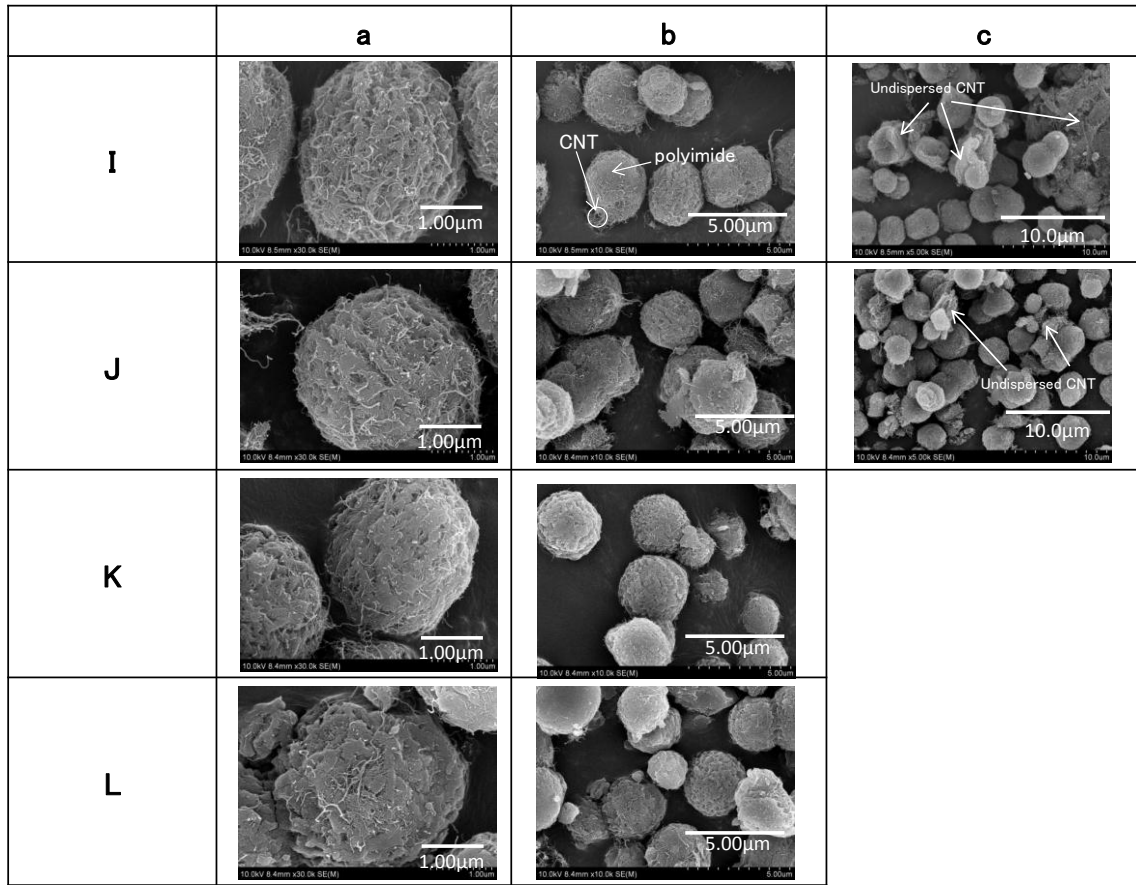


Fig.6-6 SEM images of polyimide/CNT composites (Sequence III I, J, K, L)

### 6.3.3 導電性の評価

遊星ボールミルによる複合処理により得た複合粒子をプレス成形した円形平板状の成形板の体積抵抗率を測定し導電性の評価を行った。成形板は室温で圧縮成形したもので成形後に加熱処理を行っていない。成形板(試料A)の外観を Fig.6-7 に示す。成形板は直径が約 10mm の円形平板状で重量が  $0.15 \times 10^{-3}$  kg 程度であり、外観は全て同じであった。試料によって、最適成形条件が異なるため成形品の密度や空げき率が若干異なる可能性があるが、本研究で全ての試料について同じ成形条件で成形して評価した。Fig.6-8(A, B, C, D)、Fig.6-9(E, F, G, H)および Fig.6-10(I, J, K, L)に成形板の表面のクローズアップ(a列)とロングショット(b列)のSEM画像を示す。A列のクローズアップ画面より下記のことが分かる。定量化は困難であるが、全ての条件において表面におけるCNTの存在量がCNTの配合率に依存して異なることが分かる。CNTの含有率が16.67%(A, E, I)と9.09%(B, G, J)の配合率の成形板の表面には、CNTの存在を確認できる。しかし、4.76%(C, E, K)と0.99%(D, H, L)では表面におけるCNTの存在をほとんど確認できない。なお、b列の画面より大きな亀裂が無いことが分かる。(配合率はCNTとポリイミド粒子の仕込み量から計算して求めた値である。)



Fig.6-7 Appearance of molding plate.



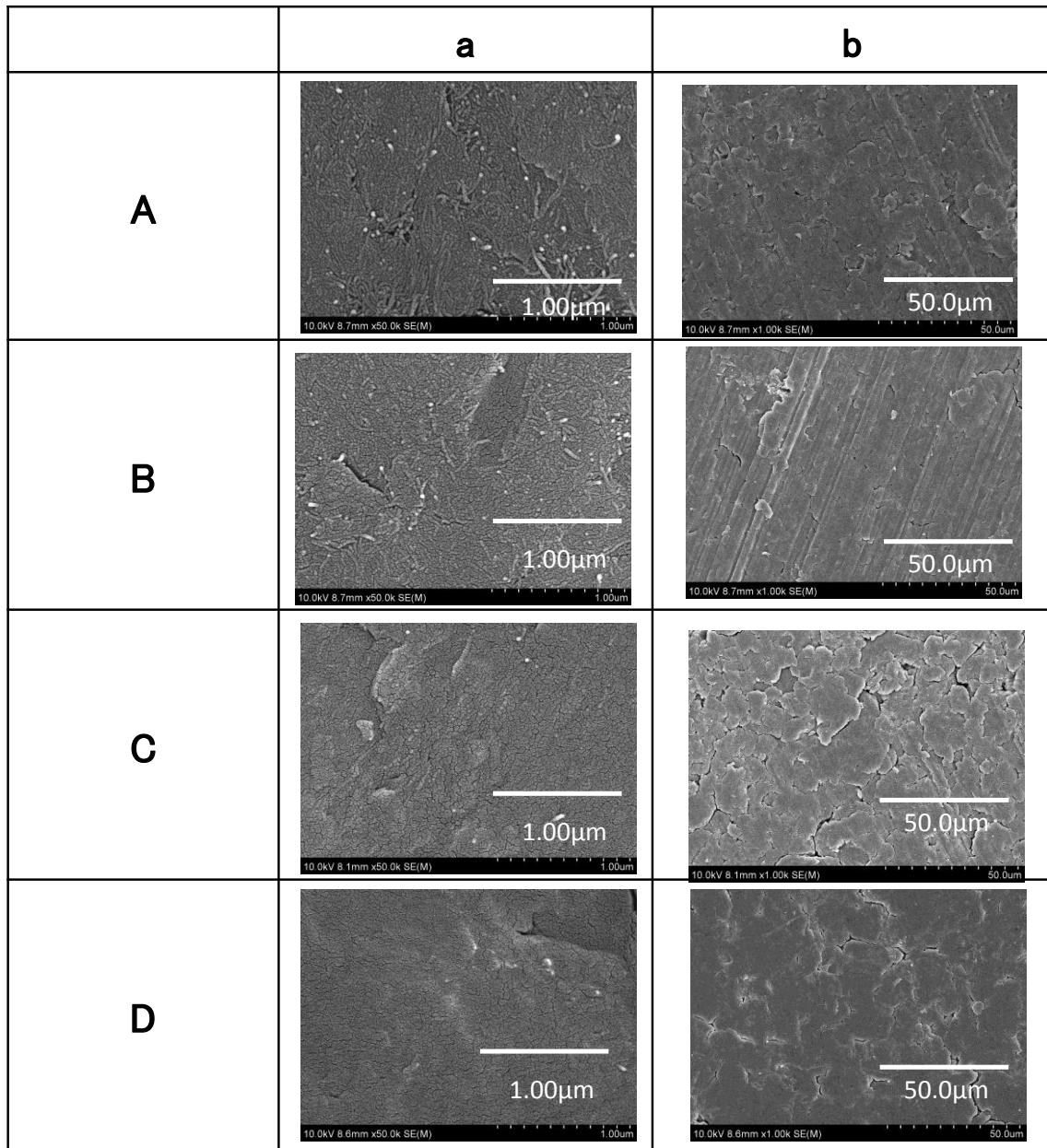


Fig.6-8 SEM images on surfaces of molding plates of composites.  
(Sequence I A、B、C、D)

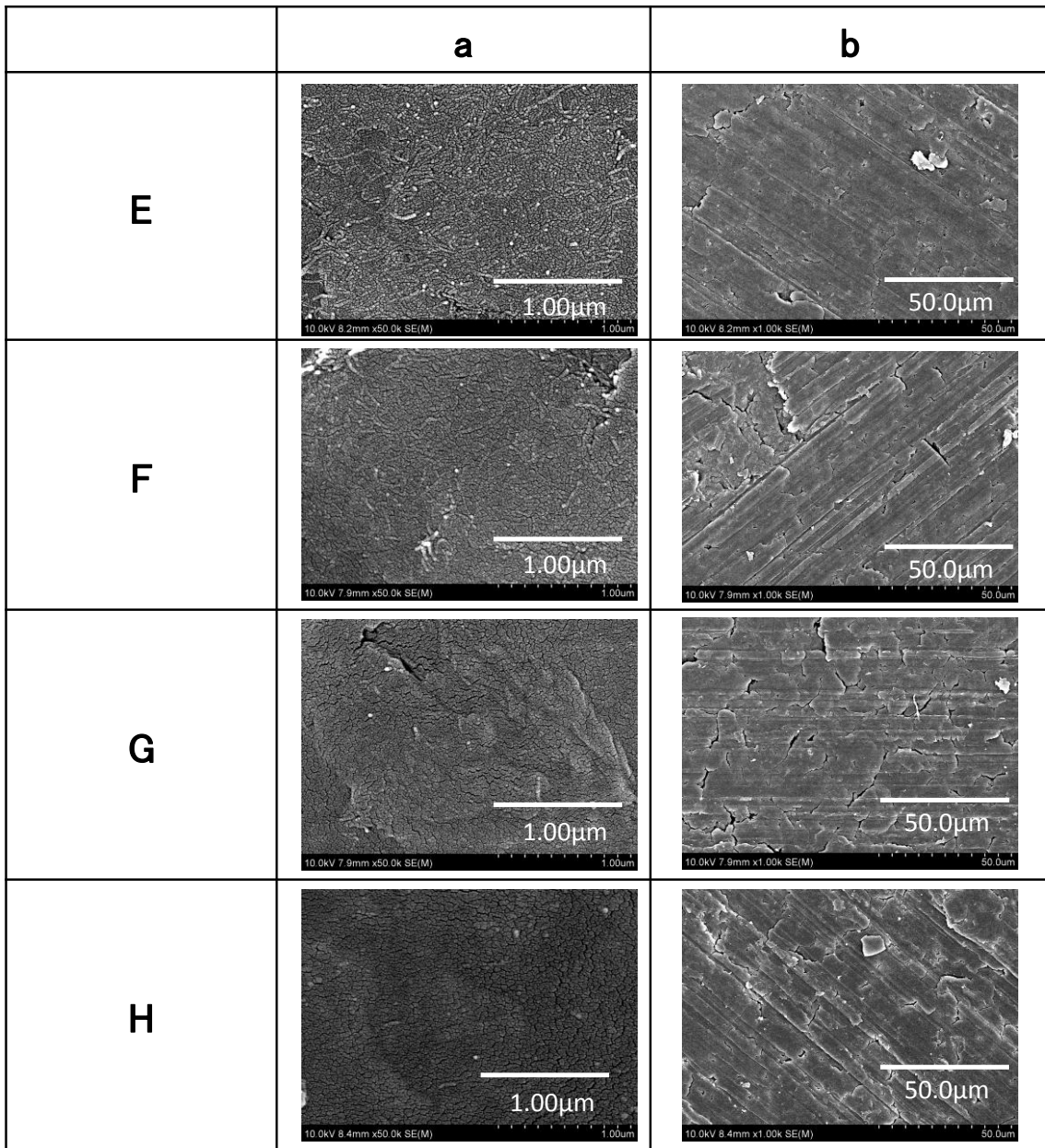


Fig.6-9 SEM images on surfaces of molding plates of composites.  
 (Sequence II E、F、G、H)

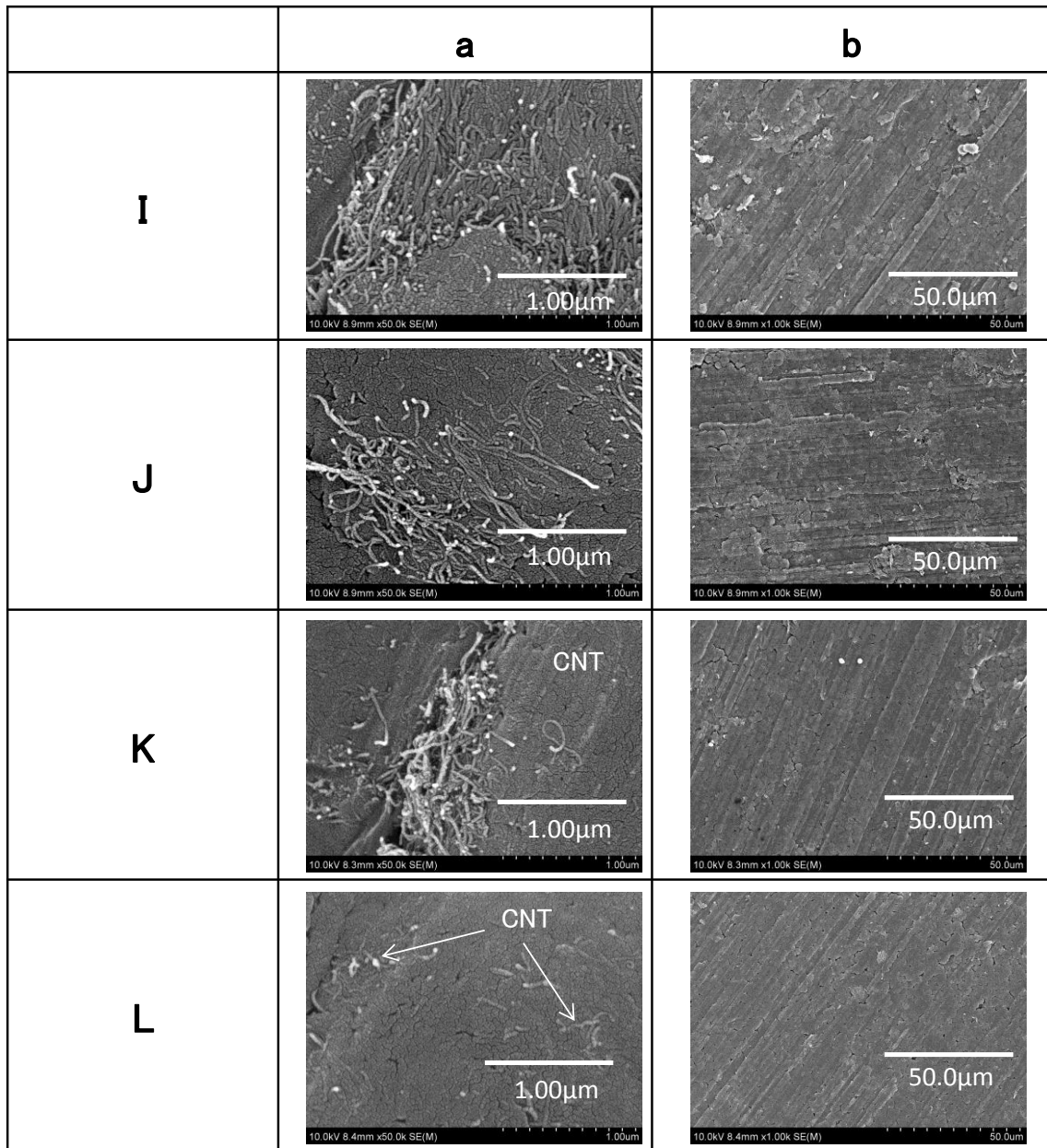


Fig.6-10 SEM images on surfaces of molding plates of composites.  
(Sequence III I, J, K, L)

Fig.6-11 に成形板の体積抵抗率( $\Omega \cdot m$ )と CNT の配合率との関係を示す。図中の Sequence I は試料 A、B、C、D を、II は試料 E、F、G、H を、そして III は試料 I、J、K、L の体積抵抗率と CNT の配合率との関係を示すものである。全ての系統において CNT の含有率(%)の減少とともに体積抵抗率の増加を示している。また、全ての系統において CNT の配合率が 4.76%以上ではそれぞれの条件でほぼ同程度の値を示す。これは、CNT の含有率が 4.76%以上になると CNT が成形板中でパーコレートして連続性を持ち、導電パスを作るためであると考えられる。

0.99%では Sequence I と II は体積抵抗率が急激に増加し双方とも  $3.95 \times 10^8 \Omega \cdot m$  と  $3.01 \times 10^8 \Omega \cdot m$  と同程度の値を示した。一方、Sequence III の CNT の含有率 0.99%では  $7.13 \times 10^2 \Omega \cdot m$  であり Sequence I 及び II を大きく下回る値を示した。これは複合粒子の形態に依存すると考えられ、L は Fig.6-4(b)のように、ポリイミド粒子に CNT が覆った複合粒子である。つまりポリイミド粒子の表面に CNT が偏在していることになる。一方、D と H は Fig.6-4(a)のようにポリイミド粉砕物と CNT との粒子間相互混合し、均一に混合している。L を圧縮成形すると複合粒子同士が粒子表面に偏在する CNT を挟む様に圧着されて成形板が形成される。その結果、CNT の含有率が低くても導電性のよい CNT が成形体中で偏在し連続層を形成し、導電パスを形成すると考えられる。実際に、Fig.6-12 の L の SEM 画像においてポリイミド粒子間の境界を確認することができる。なお、ポリイミド粒子単独で調製した成形板において粒子間の境界は消滅して確認できない(Fig.6-12 Polyimide)。一方、D と H の成形板はポリイミドと CNT とが均一に混合しているため CNT の含有率が 0.99%では連続性が失われて、導電パスを形成できないため導電性が急激に低下したと考えられる。したがって、CNT の含有率が同じであっても、L では D および H と異なり CNT の連続性が保たれて導電性を示し、体積抵抗率に差が出たものと考えられる。これより、Sequence I および II の条件では CNT の配合比が 4.76%以上でないと導電性が得られないが、Sequence III の条件では 0.99%で導電性を得ることができ、配合比を 0.99~16.67%まで変化させることにより体積抵抗率を  $7.13 \times 10^2 \sim 8.21 \times 10^4 \Omega \cdot m$  で調整することができた。

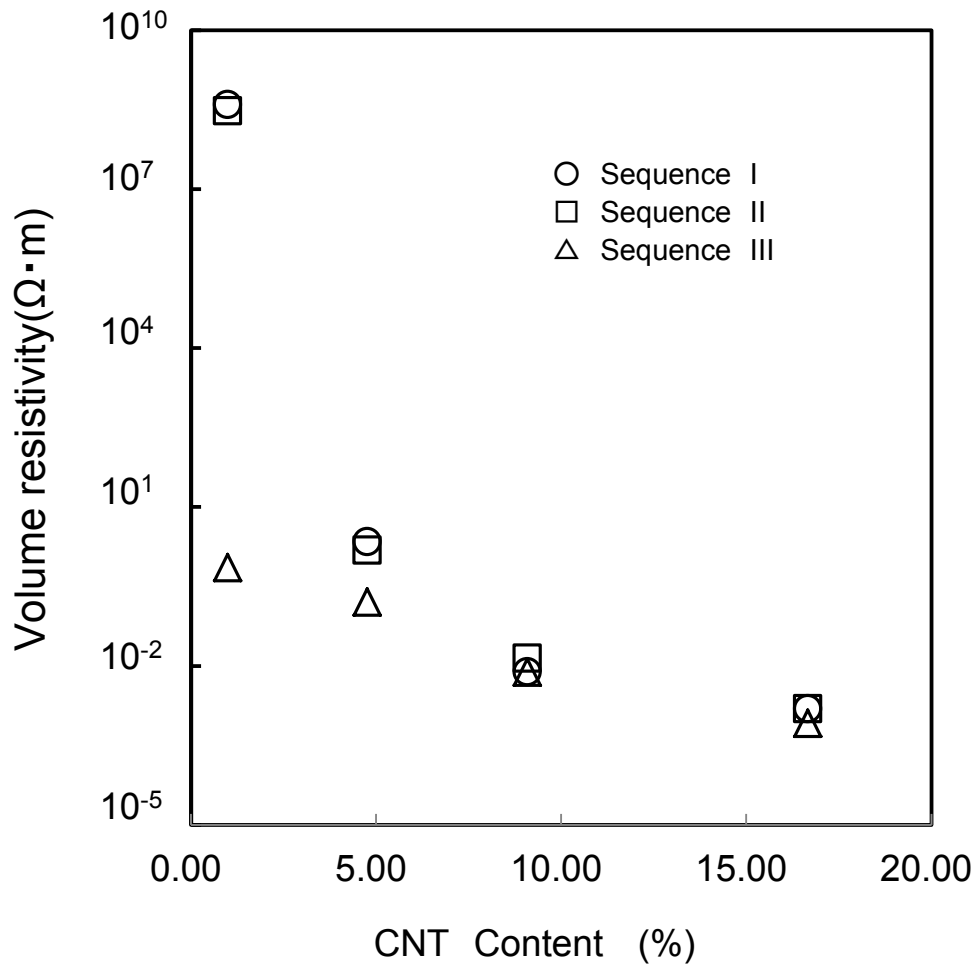


Fig.6-11 Relation between volume resistivity of molding plate and content of CNT.

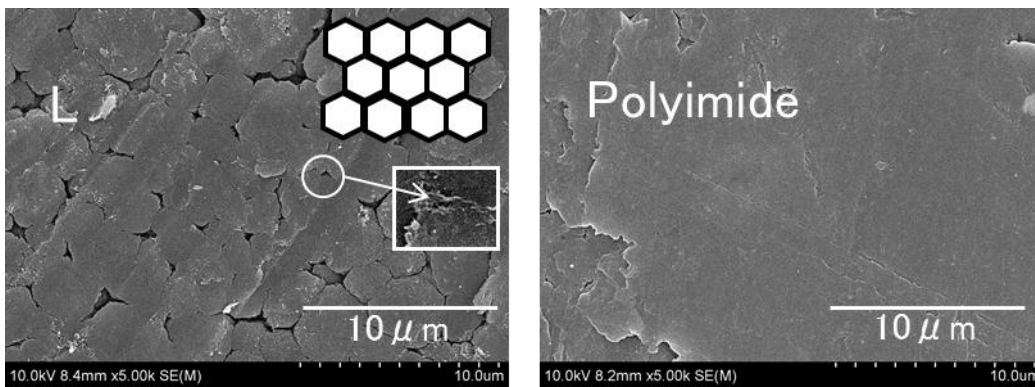


Fig.6-12 SEM images that show the boundary between particles of molding plate L and molding plate of polyimide particles.

#### 6.4 結言

ポリイミド粒子とCNTの混合物を遊星ボールミルで処理することによってナノメートルレベルでの複合化が可能であることが分かった。

複合化条件を操作することによって、ポリイミド粒子の粉碎物とCNTとの粒子間相互混合による複合とポリイミド粒子を核として表面をCNTで被覆した複合が可能であることを明らかにした。

複合粒子の圧縮成形板の体積抵抗率はCNTの含有率に依存するが、低含有率(0.99%)ではポリイミド粒子を核として表面をCNTで被覆した複合粒子の体積抵抗率が低く導電性が良好であった。これは、粒子表面のCNTが成形後に連続層を形成するためであると考えられる。また、処理条件によって、広範囲で体積抵抗率をコントロールできることが分かった。

本法で得られた複合粒子および成形体は、プリンター用の転写ベルトや定着ベルト、航空機エンジンの周辺部品や半導体製造時のプロセス材料などへの利用が期待できる。

## 6.5 引用文献

1. K. Asao, Development and application of polyimide particles, *Journal of the Adhesion Society of Japan*, **45**, 488–492 (2009).
2. KANEKA Corp, Polyimide resin composition, polyimide film, polyimide tubular article and electrophotographic tubular article, *JP, 2003-246927, A* .
3. NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, PI R & D Co Ltd, Carbon nanotube-dispersed polyimide composition, *International Publication Number PCT/JP2005/001030* .
4. K. Asao, Y. Yoshioka, H. Nishimura, T. Kashiwagi, Development of CNT-polyimide porosity complexes, *Koubunshikennkyuhappyukai (Kobe)*, **57**, 152 (2011).
5. MITSUI CHEMICALS Inc, Electroconductive plastic film, *JP, 2004-346143, A* .
6. K. Asao, K. Yamamoto, Y. Yoshioka, H. Tachi, W. Okada, Preparation and morphological control of polyimide particle by precipitation polymerization method, *Journal of Network Polymer, Japan*, **27**, 189–190 (2006).

## 第7章 総括

本研究において、耐熱性や耐薬品性などに優れ、信頼性を有するポリイミド粒子の製造技術、高機能化および高性能化、そしてポリイミド粒子と多孔性シリカゲル粒子やカーボンナノチューブ(CNT)との複合粒化に関する基礎的検討を行った。具体的にはサブマイクロメートルからマイクロメートルで単分散球状のポリイミド粒子の開発、粒子径のコントロール方法の検討、粒子表面への官能基の付与や機能性化合物による修飾による機能化、ポリイミドの中で最も優れた耐熱性を有する全芳香族ポリイミド粒子の合成技術を確立した。また、ポリイミド粒子の工業材料としての応用展開を目的とし、高速気流中衝撃法によるポリイミド粒子と多孔性シリカゲルとの複合化、さらに遊星ボールミルを用いてポリイミド粒子とCNTとの複合化について検討した。以下にその結果を章ごとに要約し述べる。

第1章では、本研究の背景及び本研究に関連する既往の研究をまとめ、本論文の目的と構成について述べた。

第2章では、単分散ポリイミド粒子の効果的な製造を目的とし、(a)非プロトン極性溶媒のポリアミド酸溶液を攪拌しながら加熱イミド化して粒子を沈殿重合する方法、(b)アセトンや酢酸エチルなどの有機溶剤中でジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させてポリイミド粒子の前駆体であるポリアミド酸粒子を調製し、次にそれを加熱イミド化して調製する方法、の2種類の方法を検討した。

その結果、(a)法によって、非プロトン極性溶媒に可溶性のポリイミドと非相溶性のポリイミド共重合体を加熱イミド化しながら沈殿させることによってマイクロメートルオーダーの単分散球状のポリイミド粒子を得ることができた。(b)法によって、ジアミンと無水テトラカルボン酸二無水物を原料に用い、超音波照射しながら沈殿重合することによって、サブマイクロメートルオーダーのポリアミド酸粒子を調製し、それを加熱することによって単分散球状のポリイミド粒子を得ることができた。また、ポリアミド酸粒子の粒子径は、諸々の合成条件を変えることによって、変化することが分かった。さらに、ポリアミド酸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を明らかにした。これらの特性を利用することによってポリイミド粒子の粒子径をコントロールできる可能性があることを示唆した。さらに、本研究で検討したポリイミドの製造方法は非常に簡便で再現性も良いため、工業化レベルでの製造が容易であると考えられる。

第3章では、第2章で検討した(b)法、すなわちジアミンとテトラカルボン酸二無水物のそれぞれの溶液を超音波照射下で混合してポリアミド酸粒子を沈殿重合し、次にそれを加熱イミド化してポリイミド粒子を合成する方法をさらに発展させるとともに、粒子径の精密



な制御を試みた。その結果、(b)法で得られるポリイミド粒子の粒子径と形態は前駆体のポリアミド酸粒子に依存し、また、ポリアミド酸粒子の粒子径は沈澱重合時に決まり、重合条件によって変化することが判明した。すなわち、具体的には、(i)反応に用いる溶媒の種類によって得られる粒子径が異なる、(ii)反応温度が高いほど生成する粒子径が大きくなる、(iii)反応時に照射する超音波の周波数が高いほど粒子径が小さくなる、(iv)原料の濃度によって粒子径が異なる、などの現象が明らかとなった。以上の現象を利用すればポリイミド粒子の粒子径制御が可能と考えられ、これはポリイミド粒子の応用展開を図るにあたって興味深い結果である。特に、アミド化反応に用いる溶媒の違いが粒子径に大きく影響を及ぼすことが分かった。そこで、ポリアミド酸粒子の沈澱重合に用いる反応溶媒が粒子径におよぼす影響について、3次元座標で表すことの出来る Hansen が提唱する溶解パラメータ(Hansen's Solubility Parameter: HPS)を用いて検討した。その結果、ポリアミド酸粒子の粒子径は反応溶媒と生成するポリアミド酸との HSP の差に相関が見られた。したがって、HSP を用いて、様々な構造のポリアミド酸と反応溶媒とを組み合わせることにより生成するポリアミド酸の粒子径を制御できることを明らかにした。

第4章では、ポリイミド粒子の高機能化および高性能化に関する研究を行った。高機能化として、表面に官能基を導入したポリイミド粒子の調製および官能基を起点にした化学修飾を検討した。具体的には、ポリイミド粒子の原料に3価のアミンである2,4,6-トリアミノピリミジン(TAP)を用いてアミノ基を付与したポリイミド粒子の調製を第2章で検討した(a)法と(b)法で試みた。(a)ではマイクロメートルサイズオーダーで、(b)法ではサブマイクロメートルオーダーでともに粒子径の揃ったアミノ基を有する粒子を合成できることが分かった。また、どちらの方法で合成してもポリイミド粒子のアミノ基には反応性があり、表面修飾が可能であることが分かった。さらに、高性能化として(b)法によって粒子径が30 nmで全芳香族の微細なポリイミド粒子を合成することに成功した。この粒子は熱分解温度が893Kと非常に高温であり、高分子粒子として最高の耐熱性能を記録した。

第5章では、高速気流中衝撃法を用いて、反応性ポリイミド粒子と球状多孔性シリカゲルとの複合化について検討した。本研究では、第2章の(a)法で合成した平均粒子径が約3 μmで、アミノ基を有する反応性球状ポリイミド粒子(子粒子)と平均粒子径が51.5 μmのクロマトグラフ用多孔性球状シリカゲル粒子(母粒子)との複合化を試み、最適操作条件を検討するとともに、調製した複合粒子の反応性を評価した。その結果、ポリイミド粒子は扁平化し多孔性シリカゲル粒子の表面を膜状に被覆して複合することができた。また、精製した複合粒子のアミノ基は反応性を有し、酸クロライドと容易にアミド化反応することを確認した。なお、本法で調製した粒子は多孔性で比表面積が大きく、反応性と耐熱性を有する為、要耐熱性のイオン交換樹脂やクロマトグラフ用担体などへの利用が期待できる。

第 6 章では、遊星ボールミルを用いてポリイミド粒子とカーボンナノチューブ(CNT)との複合粒子の調製を検討した。本章では、第 2 章の(a)法で合成した粒子径が 1.5~3.0  $\mu\text{m}$  のポリイミド粒子と工業用途として量産化されているマルチウォール CNT を原料に用い、遊星ボールミルで処理することによって複合化を検討した。その結果、ポリイミド粒子と CNT をナノレベルで複合化することができた。さらに、複合化条件を操作することによって、(i)ポリイミド粒子の粉砕物と CNT との粒子間相互混合による複合化、及び(ii)ポリイミド粒子を核として表面を CNT で被覆する複合化、の 2 種類が可能であることを示唆した。また、CNT の含有率が高い(0.99%以上)場合には、(i)で調製した複合粒子を圧縮成形したテストピースの体積抵抗率は CNT の含有率に依存するが、低含有率(0.99%)では(ii)で調製した複合粒子を圧縮成形したテストピースの体積抵抗率は低い値を示し導電性が良好であった。これは、粒子表面の CNT が成形後に連続層を形成するためであると考察できる。また、処理条件によって、広範囲で体積抵抗率をコントロールできることが分かった。本法で得られた複合粒子および成形体は、プリンター用の転写ベルトや定着ベルト、航空機エンジンの周辺部品や半導体製造時のプロセス材料などへの利用が期待できる。

第 7 章では、本研究の結果を総括した。

## 本論文の基礎となる発表論文

No.	論文題目	著者名	発表論文誌名	本論文との対応
1	沈殿重合法によるポリイミド微粒子の調製	浅尾 勝哉 大西 均 森田 均	高分子論文集, Vol. 57, No. 5, pp. 271-276 (2000)	第 2 章
2	単分散球状ポリイミド微粒子の調製	浅尾 勝哉	ネットワークポリマー, Vol. 29, No. 3, pp. 132-141 (2008)	第 2 章 第 4 章
3	Development and Application of Polyimide Particles	K. Asao	Proc. of The 3rd Asian Conference on Adhesion, pp. 389-392 (2009)	第 2 章
4	溶解度パラメータによる沈殿重合法におけるポリアミド酸粒子のサイズ制御に関する研究	浅尾 勝哉 吉岡 弥生 綿野 哲	化学工学論文集, Vol. 38, No. 1, pp. 39-44, (2012)	第 3 章
5	Composite Method of Polyimide Particles and Porous Silica Gels by Dry Impact Blending Preparation Technology	K. Asao S. Watano	Proc. of The 3rd Asian Conference on Adhesion, pp. 238-241 (2009)	第 4 章 第 5 章
6	高速気流中衝撃法による反応性ポリイミド粒子と球状多孔性シリカゲルとの複合化	浅尾 勝哉 綿野 哲	化学工学論文集, Vol. 35, No. 3, pp. 221-228 (2009)	第 4 章 第 5 章
7	遊星ボールミルを用いたポリイミド粒子とカーボンナノチューブとの複合粒子の開発	浅尾 勝哉 吉岡 弥生 綿野 哲	粉体工学会誌, Vol. 49, No. 7, pp. 521-527 (2012)	第 6 章

### 本論文に関するその他の発表

No.	論文題目	著者名	発表論文誌名
1	オリゴメチレンアニリンを用いたポリイミドの合成と熱特性	浅尾 勝哉 広畑 健 西村 浩之	日本接着学会誌, Vol. 28, No. 5, pp. 168-174 (1992)
2	エーテル結合を有するポリイミドの接着特性	浅尾 勝哉 広畑 健 西村 浩之	日本接着学会誌, Vol. 29, No. 9, pp. 395-401 (1993)