

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年9月3日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04205

研究課題名(和文)高性能芳香族高分子中空微粒子のビルトアップ型調製法の開発と用途開拓

研究課題名(英文) Development of built-up synthesis of high-performance polymer hollow spheres and their usages

研究代表者

木村 邦生 (KIMURA, KUNIO)

岡山大学・環境生命科学研究所・教授

研究者番号：40274013

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,700,000円

研究成果の概要(和文)：芳香族溶媒中での脱水重縮合によりポリ(p-フェニレン-5-ヒドロキシソフタルアミド)(PPHIA)中空微粒子が生成する。この中空微粒子を利用するために、中空微粒子の粒径制御技術と空孔率制御技術を検討した。温度降下及び溶媒とオリゴマーの相溶性を変化させることにより、PPHIA中空微粒子径を0.7～4.3マイクロメートルの範囲で制御できた。また、重合初期における表面固化が起こる際は280で行い、その後の重合を320で行うことで空孔率が增大することが分かった。ポリ(アミド-イミダゾール)では、表面にくぼみを有した球状微粒子が得られたが、中空微粒子は生成しなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

PPHIA中空微粒子は耐熱性や化学安定性などの性能に優れており、高温や低温、或いは化学汚染物質環境といった過酷環境下で使用できる高性能中空微粒子が提供でき、新しい高分子中空微粒子として工業分野で利用可能となる。不溶不融性である高性能高分子においても、重合誘起型相分離と架橋反応を組み合わせた新しいガスバブル法を提供できる。

研究成果の概要(英文)：Poly(p-phenylene-5-isophthalamide)(PPHIA) hollow spheres were prepared by the direct polycondensation in aromatic solvent. In order to use these spheres as industrial materials, the methods for size control and porosity control are required. Temperature jump during polymerization and polymerization in poorer solvent were efficient to control the size and it could be changed from 0.7 to 4.3 micrometer by these methods. Further, it was found that the polymerization at 280 degree C at the beginning of the polymerization and then at 320 degree C increased the porosity. Poly(imidazole-amide) did not provide the hollow spheres, even though the microspheres having dimples on the surface were formed.

研究分野：高分子化学

キーワード：芳香族ポリアミド 中空微粒子 重合相変化 高性能高分子 耐熱性

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

近年、高温から極低温の温度環境、圧縮や引張などの応力環境、ならびに宇宙空間や原発事故による放射線環境、ならびに化学物質などの暴露環境、また、これらの複合環境のような様々な過酷環境下でも使用できる高性能高分子中空微粒子への需要が急増している。また、航空分野や自動車分野においても、高性能高分子中空微粒子は、高性能部材や複合材料の軽量化材としてエネルギー低減への期待がもたれている。高分子中空微粒子の多くはビニル系高分子であり、耐熱性や化学安定性を付与するために架橋構造の導入による改質が行われているが十分ではなく、高性能高分子の中空微粒子調製が希求されている。剛直な芳香族高分子は、耐熱性、化学安定性、力学特性、寸法安定性、耐放射線性などに優れ、高性能中空微粒子素材として期待される。しかし、芳香族高分子は、特徴である高性能と背反的に成型加工性が低下すること、ならびに逐次重合である重縮合で調製されることのために、ビニル高分子を主な対象とする従前の方法では中空微粒子化が非常に困難である。可溶性前駆体を経由して調製することができる芳香族ポリイミドの中空微粒子調製が唯一の報告例である。ケブラーに代表される芳香族ポリアミド（アラミド）は、高性能繊維として広く利用されている。しかし、剛直なアラミドは濃硫酸などの強酸にしか溶けず、強酸溶液からの紡糸や製膜により高性能繊維やフィルムは作られているが、その他の多様な形態を創り出すには至っておらず、中空微粒子は調製されていない。

申請者らは、剛直な芳香族高分子の乏しい成型加工性を解決する手段として、重合過程でオリゴマー相分離を誘起する重合相変化法を開発し、液-液相分離を利用することで芳香族ポリエステルや芳香族ポリイミドなどの球状微粒子が調製できることを報告してきた。この高次構造形成法は、重合過程で誘起される相分離により高次構造を創り上げ、高次構造を保ったまま高分子量化をするために、高分子の成形性に全く左右されないビルトアップ型高次構造形成法と言え、成型加工性に乏しい高性能高分子に合目的高次構造を付与できる材料調製法として注目されている。このビルトアップ型高次構造形成法において、重縮合反応で副生する脱離小分子を液-液相分離により形成される濃厚相液滴内にガスバブルとして閉じ込めることができれば、不溶不融性高分子においても中空微粒子が形成できると考えられる。これまでに、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミンの高温直接脱水重縮合によって、アラミドが合成できることも見出している。よって、この直接脱水重縮合がアラミド

中空微粒子調製に適応できると考え、芳香族溶媒中でポリ(*p*-フェニレン-5-ヒドロキシイソフタルアミド) (PPHIA) の脱水重縮合を行い、アラミドの中空微粒子を調製することに成功した。フェノール性水酸基による微粒子表面での架橋スキン層形成によって脱離水分子が効率的に封じ込められたために空孔が形成されたと考えられる（図1）。この方法を他種芳香族高分子の中空微粒子調製技術へ展開するためには、中空微粒子の生成機構の詳細を明らかにする必要がある。

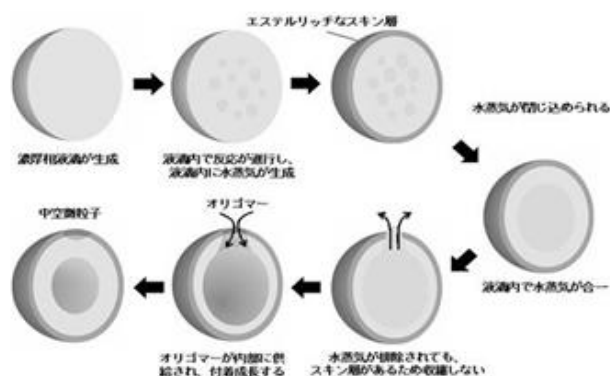


図1 アラミド中空微粒子の生成過程

2. 研究の目的

本申請研究では、以下の3点を目標とした。

(1) アラミド中空微粒子の調製法確立

①微粒子の構造パラメーター（粒子径）制御技術の開発、②微粒子の構造パラメーター（空孔率）制御技術の開発

(2) 他種芳香族高分子中空微粒子への展開

(3) 中空微粒子の形態的特徴、性能、ならびに機能に基づいた新規用途の探索

3. 研究の方法

重合相変化を利用し、縮合反応で脱離する分子のガスバブルを空孔形成剤として利用することで成型加工性に乏しい高性能芳香族高分子の中空微粒子を調製する。平成28年度では、既に予備的な結果を得ているアラミドの中空微粒子について、重合諸条件と中空形成の関係性を明らかにするとともに、相分離挙動や固体構造論など多角的な観点から生成機構を解明する。さらに、生成機構に基づいて中空微粒子の構造パラメーターを制御する方法を開発する。平成29年以降は、平成28年度に獲得した技術に沿ってポリイミド、ポリエステル、ポリイミダゾール、ポリアゾメチンなどの他の剛直芳香族高分子へと技術を拡大する。更には、中空微粒子の基本物性ならびに機能を明らかにして新しい材料用途を開拓する。

4. 研究成果

(1) アラミド中空微粒子の調製法確立

① PPHIA 中空微粒子の粒径制御

液-液相分離によって生成する PPHIA 中空微粒子の生成過程は、核生成と成長機構であることを明らかにし、核生成過程と成長過程を制御することで粒径制御が可能と考えられる。中空微粒子の成長過程の考察から、微粒子表面に生成するエステル結合を介した架橋スキン層によって微粒子の合一過程が抑制されることが分かっ

ているため、合一を含んだ成長過程ではなく核生成過程に着目して粒径制御を検討した。臨界核半径と核生成頻度は核生成時の過飽和度に依存しており、過飽和度が高いほど臨界核半径の小さな核が多数生成する。そこで、核生成時のオリゴマー過飽和度を増加させるために、重合系が核生成により白濁する直前に重合温度を下げることにした。まず、降温速度 4°C/min で重合温度を下げた結果、温度差 (ΔT) が増大するにつれて平均粒径は減少した (図 2)。しかし、降温途中で核生成が起り、核生成時に十分な過飽和度を得ることができなかつた。そこで、降温速度を 31°C/min と大きくして重合を行った。その結果、降温途中で核生成は見られず、温度 290°C ($\Delta T=50^\circ\text{C}$) において粒径が 2.0 マイクロメートルの中空微粒子が得られた。これまでに、溶媒を貧溶媒化することで粒径を減少できることを見出している。そこで、芳香族溶媒であるジベンジルトルエン (DBT) よりオリゴマーに対して貧溶媒である流動パラフィン (LPF) を DBT に混合し、同様の温度降下条件で重合を行った。その結果、LPF の割合が増え貧溶媒になるほど粒径は減少し、LPF の混合比率が 70 wt% の時に $\Delta T=50^\circ\text{C}$ で平均粒径 0.7 マイクロメートルの PPHIA 中空微粒子が得られた (図 3)。DBT 中 340°C の定温で重合した場合に生成する中空微粒子の粒子径は 4.3 マイクロメートルであり、粒径を大幅に減少させることができた。粒子数を算出したところ、 ΔT の増大に伴い粒子数は増加しており、過飽和度の増大によって核生成数頻度が増加したことが分かった。中空微粒子のエステル含有率を算出したところ、粒径が小さくなるにつれてエステル含有率が增大する傾向が見られた。中空微粒子の比表面積が増え、エステル結合を介した架橋スキン層が効率的に形成されたために、微粒子間の合一がより効果的に抑制され、粒径の小さな中空微粒子が融着なく生成したと考えられる。しかし、DBT のみの系に比べ LPF を加えた系では温度降下が粒径に与える効果が小さいことがわかった。これは、DBT に比べ LPF の方がオリゴマーの溶解性の温度依存性が小さいことに起因すると推察される。このことを検証するために、モデルオリゴマーとなる 5-ヒドロキシイソフタルアニリドを合成し溶解度を調べた結果、溶解度曲線は溶媒中の LPF の重量分率が增大するにつれて高温へシフトし、溶解度の温度依存性は小さいことがわかった。これらの結果から、貧溶媒中では温度降下によっても十分な過飽和度の増大が起らず、粒径に大きな変化が見られないと理解できた。

② 空孔率制御技術の開発

液-液相分離によってオリゴマーの濃厚相液滴が生成し、架橋構造からなるスキン層が形成される。液滴内部でのオリゴマーの重合により発生した脱離水分子がガスバブルとなって液滴外へ放出される。その後、希薄相からオリゴマーが微粒子に析出し、ガスバブルの放出孔が塞がれることによってくぼみを有する中空微粒子が完成することが明らかとなった。そこで、重合温度による平均微粒子径と平均空孔率の変化を調べた。いずれの条件においても中空微粒子が生成した。24h 後では、重合温度の上昇に伴い平均空孔率も 8% から 12% に増大した。280°C での重合結果から、時間の経過に従って収率は増大するが平均空孔率は変化せず平均空孔率が減少した。この結

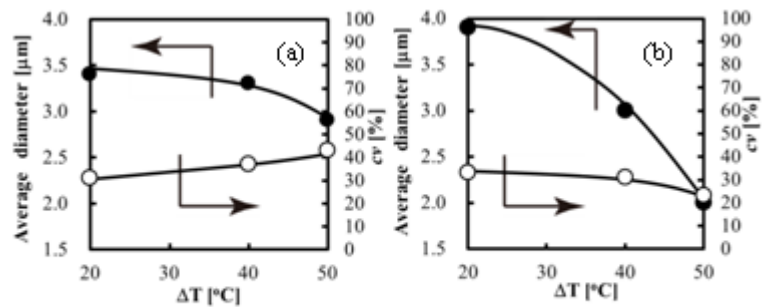


図 2 中空微粒子の平均粒径 (●), 変動係数 (○) と ΔT の関係. 冷却速度: (a) 4°C/分, (b) 31°C/分

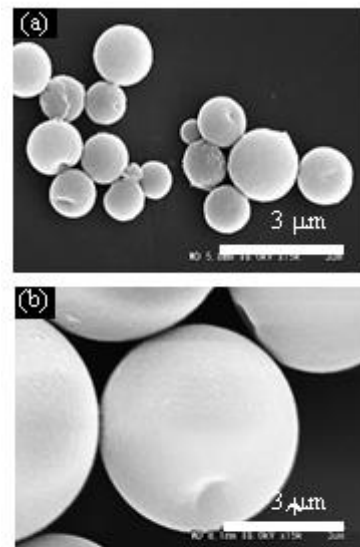


図 3 PPHIA 中空微粒子, 調製条件: (a) $\Delta T=50^\circ\text{C}$, DBT/LPF (LPF=70 wt%), (b) $\Delta T=0^\circ\text{C}$, DBT

果は、オリゴマーが微粒子内部に供給され、微粒子膜が内部方向へ厚化することで平均空孔率が減少することが分かった。12 時間以降では収率ならびに平均空孔率に変化が見られないことから、液相からのオリゴマー供給による微粒子の生成が終了することが分かった。

350°C での重合は中空構造が発現しない。高温ほど微粒子表面の固化速度が重合反応による脱離水分子の生成速度に比べて遅く、ガスバブルを効率的に内包できなかったためである。このことより、低温で重合すると微粒子表面に架橋構造から成るスキン層が効率的に形成され、空孔率が高くなると考えられる。そこで、各温度で 24h 重合して得られた粒子の微粒子径と空孔率の関係調べた (図 4)。微粒子径と空孔率に相関が見られたが、微粒子径が小さいほど空孔率は低いことが分かった。また、この傾向は重合温度が低いほど顕著であった。

そこで、重合温度 280°C での各反応時間における中空微粒子の粒子径と空孔率の変化を調べた結果、ガスバブル放出後である重合初期ではいずれの粒子径においても空孔率は高く、重合の経過とともに空孔率が減少した。この空孔率の減少傾向は、粒径の小さい中空微粒子で顕著であり、粒径の大きい中空微粒子では空孔率の減少の程度が小さかった。空孔率について、ガスバブル放出時に形成される穴の大きさが関係していると考え、微粒子表面のくぼみの大きさと粒径の関係を調べた。280°C と 320°C で粒子表面に対するくぼみ面積比率と空孔率の関係 (図 5) から、280°C は 320°C に比べくぼみの面積比が小さいことがわかった。以上の結果より、くぼみが小さい程、空孔率が低くなることが示唆された。くぼみが大きい粒子におけるくぼみの形成速度は速いと考えた。すると、粒子径が小さいものの方が内部壁の表面積が小さいために膜厚化速度がくぼみの塞がる反応速度より高くなり、空孔率が低くなることが考えられ、この速度差は重合温度が低いほど顕著であると推察される。そのため、重合温度が高いほど、くぼみの形成が速く、空孔率も高いことが分かった。

(2) PPHIA 以外の中空微粒子の調製 (ポリ (アミド-イミダゾール) への展開)

重合相変化を用いて中空微粒子を調製するためには、水の脱離、剛直な構造ならびに交換反応による架橋の形成が必要である。そこで、他の高性能高分子への適用に向けて、イミダゾール環内包ジアミンを用いて中空微粒子調製の検討を行った。球状微粒子が得られ、エステル結合による架橋部も存在することが分かった。しかし、得られた球状微粒子にはくぼみが見られず、中空構造ではなかった。また微粒子同士が融着しているものが観察されたことより、固化速度が低い可能性が示唆された。これは、イミダゾール環を内包したことにより剛直性が高くなっており、オリゴマーの溶解性が低下したため低分子量の濃厚相液滴が形成されることが融着の原因であると考えられる。これまでの研究で、低い温度で重合した場合は、析出するオリゴマーの分子量が低下し、且つ液滴内での重合速度は減少するが、オリゴマーの凝固温度に近いために濃厚相液滴の固化が速く起こることが分かっている。そこで、結晶化領域に近づけるために DBT よりもオリゴマーに対して良溶媒であるジフェニルスルホンを用い、低温で重合を行った。その結果、球状微粒子が得られ、少量ではあるが表面に中空微粒子とは異なるくぼみを有した球状微粒子が見られた。そこで、微粒子内の内部構造を明らかにするために水酸化カリウム/メタノール溶液を用いて、微粒子のアルカリエッチングを行った結果、空孔はなかった。PPHIA 中空微粒子の表面にはアミド-エステル交換反応により生じた架橋スキン層が存在し、このスキン層の形成によってガスバブルが効率的に閉じ込められ、中空構造が形成される。しかし、ポリ (アミド-イミダゾール) 微粒子の表面には架橋スキン層が確認されなかった。このことから、微粒子表面にスキン層を形成することができず、ガスバブルを閉じ込めることができなかつたため中空構造が形成されなかつたと考えられる。

(3) 中空微粒子の形態的特徴、性能、ならびに機能に基づいた新規用途の探索

PPHIA 中空微粒子は窒素雰囲気下での 10% 重量減少温度が 500°C を超えており、高耐熱性中空微粒子である。よって、耐熱性軽量化材料や低誘電率材料としての利用が期待できる。また、耐熱蓄熱材料としての可能性もあり、空孔に目的物を充填する技術の開発中である。

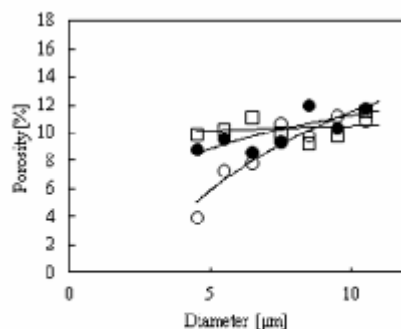


図4 PPHIA 中空微粒子の空孔率と粒径の関係。調製条件：重合時間24時間、重合温度 (○) 280°C、(●) 300°C、(□) 320°C

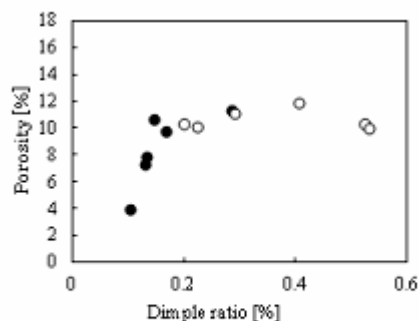


図5 PPHIA 中空微粒子の空孔率とくぼみ割合の関係。調製条件：重合時間24時間、重合温度 (●) 280°C、(○) 320°C

〔雑誌論文〕（計 0 件）

〔学会発表〕（計 1 件）

安達尚人, 新史紀, 山崎慎一, 木村邦生, 「重合相変化を利用した芳香族ポリアミド中空微粒子の粒径制御」, 第 65 回高分子討論会, 13, 2016

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕なし

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：山崎 慎一

ローマ字氏名：YAMAZAKI SHINICHI

所属研究機関名：岡山大学

部局名：大学院環境生命科学研究科

職名：准教授

研究者番号（8 桁）：40397873

(2) 研究分担者

研究分担者氏名：内田 哲也

ローマ字氏名：UCHIDA TETSUYA

所属研究機関名：岡山大学

部局名：大学院自然科学研究科

職名：准教授

研究者番号（8 桁）：90284083

(2) 研究協力者 なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。