

令和元年6月17日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05904

研究課題名(和文)テトラカルボン酸ジエステルの分散重合による全芳香族ポリイミド粒子の合成と機能化

研究課題名(英文) Synthesis and Modification of Fully Aromatic Polyimide Particles via Dispersion Polymerization of Tetracarboxylic Acid Diester

研究代表者

渡邊 眞次 (Watanabe, Shinji)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号：10240491

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンを、エチレングリコール(EG)中ポリビニルピロリドン(PVP)を分散安定剤に用いて100-197℃で重合して全芳香族ポリイミド粒子を合成した。モノマーに屈曲性のあるヘキサフルオロイソピリデンジフタル酸ジエステルを用いると粒径分布の狭い粒子を得ることができた。分散安定剤の分子量や添加量を変えることで、粒径を制御できることが分かった。一方、モノマーを剛直なピロメリット酸ジエステルにすると、EGとN-メチルピロリドンの混合溶媒中で分散した粒子を得ることができた。特に100-120℃と低温で重合すると平板状と特殊な形状の粒子を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではポリイミドの粒子を簡便に合成することに成功した。重合条件や使用するモノマーの構造を変えれば粒子の大きさや形状を変えることができる。高分子材料を高熱や強い機械的な衝撃を受ける環境で利用するには、重い無機粒子(フィラー)を添加して性能を高めるが、ここで得られたポリイミド粒子は無機粒子のフィラーを代替することが可能で、より強く、しかも軽い材料の創出につながる。また、耐熱性接着剤、絶縁体などの用途にも使用できると期待される。

研究成果の概要(英文)： Fully aromatic polyimide particles were obtained via dispersion polymerization of aromatic tetracarboxylic acid diester with aromatic diamine using polyvinylpyrrolidone (PVP) as a steric stabilizer in ethylene glycol at 100-197 °C. Using diethyl (hexafluoroisopropylidene)diphthalate (6FE) as a monomer, monodisperse polyimide particles were yielded and particle size were controllable by varying the molecular weight and amount of PVP. Polycondensation of pyromellitic acid diester instead of 6FE as a monomer in EG / N-methylpyrrolidone mixture gave polypyromellitimide particles which show more thermally and mechanically stable than polyimide derived from 6FE. Desk-like particles were obtained by the polycondensation at 100-120 °C.

研究分野：高分子合成

キーワード：ポリイミド 分散重合 異形粒子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ポリイミド (PI) は耐熱性、機械的強度が最も高い高分子材料の一つであるが成型性が悪いため、使用形態は主にフィルムに限定されている。PI が粒子で得られれば使用用途が大きく広がる可能性がある。例えば、従来は無機微粒子が使用されているフィラーや耐熱性接着剤、絶縁体などの用途にも使用できるようになると期待される。

一方、微粒子を作製する方法には乳化重合や分散重合、懸濁重合などがあり、それぞれ得られる粒径や粒径分布が異なるため用途により使い分けられている。しかし、現在まで単分散性の高い微粒子の作製は、ポリスチレンや一部のポリメタクリレートなど付加重合型の限られた高分子でしか達成されていない。

2. 研究の目的

本研究は極性溶媒であるエチレングリコール中で芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンをポリビニルピロリドン (PVP) 存在下で重縮合することにより単分散ポリイミド微粒子の合成とその機能化を行うことを目的とする。

特に以下の内容について検討した。

(1) 比較的溶解性が高いポリイミドを生成できるヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸エステル (6FE) をモノマーに用いて粒径分布の狭い粒子が得られる条件を検討する。

(2) 重縮合の特徴として、一官能性モノマーを少量加えるとポリマー末端に容易に官能基を導入できることがある。(1) で得られた粒子に少量の脂肪族第一級アミンを加えて粒子の官能基化を試みる。

(3) モノマーに、6FE より剛直なピロメリット酸ジエステル (PME) を用いて高性能なポリイミド粒子の合成を試みる。モノマー構造による最適な重合条件、得られる粒子の形状を調べ、本重合の特徴を明らかにする。

3. 研究の方法

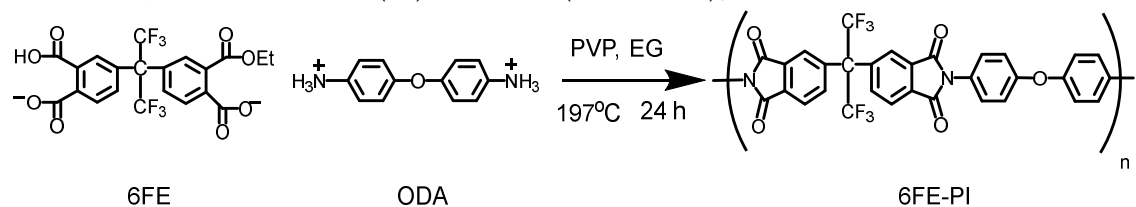
ポリイミドの原料となるモノマーには一般にテトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンが用いられる。本研究ではテトラカルボン酸二無水物の代わりにジエステルジカルボン酸を用いる。このカルボン酸と芳香族ジアミンが塩を形成することで、モノマーの極性が高まり、極性溶媒のエチレングリコールに溶解する。また、エチレングリコールは沸点が 197 で、高温での重合が可能である。通常、ポリイミドはポリアミド酸を得てから熱的または化学的に変換するが、一度の重合でポリイミド粒子を得ることができる。

重合前には溶けていたモノマーがポリイミドになると不溶になる。分散安定剤の PVP があるため生成したポリイミドは沈殿することなく粒子を形成する。重合の進行とともに生成するポリマーが新たな粒子を形成することなく、既に存在する粒子表面上に析出すれば、粒径の分布の狭い粒子が得られる。

ポリマーの性能や溶解性はモノマーの構造に大きく依存する。屈曲成分が多いモノマーは溶媒への溶解性が高く、粒子形状は制御しやすいが耐熱性や機械的強度は幾分低くなる。逆に剛直なモノマーだと粒子は作りにくいが、性能は高くなる。本研究では剛直性の異なるテトラカルボン酸ジエステルとして 6FE と PME を用いた。

4. 研究成果

(1) ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸ジエチルエステル (6FE) とオキシジアニン (ODA) をモノマーとして用いてエチレングリコール (EG) 中、PVP を分散安定剤に用いて 197 で分散重合し、全芳香族ポリイミド (PI) 粒子を得た (スキーム 1)。



スキーム 1

モノマー濃度を変えて重合したところ、41mM以上の濃度では収率良く単分散な粒子を合成することができた。

PVPの分子量や添加量を多くすると粒径は小さくなる。さらに、PVPの添加量が少ないと、粒径が大きくなるだけでなくコンペイトウ状の粒子が得られた(図1(a))。また、EGよりも極性の高いグリセロール (GL) を共溶媒として加えても粒径は小さくなり、GLの体積分率を40%まで高めると単分散で2ミクロン以下の粒子を作製することができた(図1(c))。PVPの添加量と溶媒組成を変えて重合することで8.5-2.0 μm程度の単分散なPI粒子を作製できることを明らかにした。

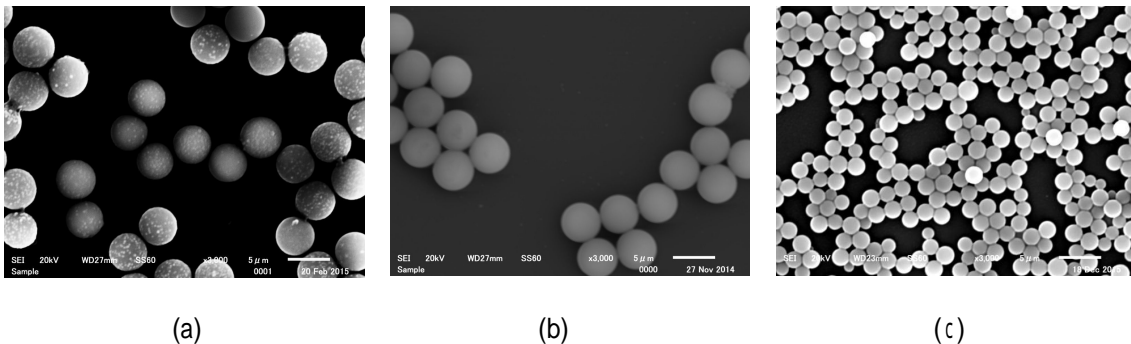


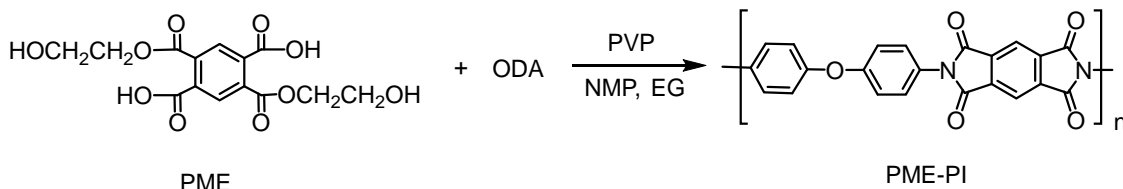
図1 粒径、形状の異なる6FE-PI粒子の走査型電子顕微鏡写真

(2) (1)で得られた粒子に関して官能基を持つ脂肪族第一級アミンを用いて粒子の表面修飾を試みた。脂肪族アミンは芳香族と比べて求核性が高いため、ODAがイミド結合を形成後でもイミド交換が起きる。また重合前に少量の脂肪族アミンの添加ではさらに効率よく官能基を粒子に導入できると考えた。

疎水性のドデシルアミンを用いた場合、重合後に、アミンを添加してさらに140-18時間加熱することで、定量的にドデシル基を粒子に導入することができた。第一級アミンとの反応温度を160以上にするとう一度形成された単分散なPI粒子が凝集、形状の変化を起こしてしまうため、アミンとの反応が起こり、しかも粒子の形状変化はおきにくい140が反応温度として最適であることを見出した。

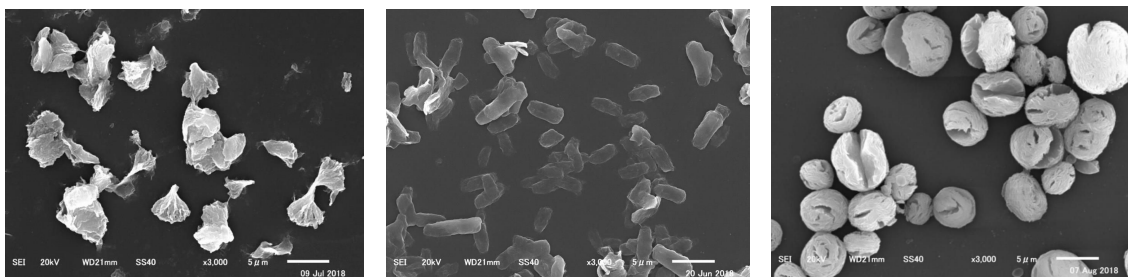
一方、極性が高いヒドロキシプロピルアミンは、重合前に添加することで80%程度の導入率でヒドロキシ基を導入することに成功した。

(3) 6FEより剛直なピロメリット酸ジエステルとODAよりなるポリアイミド微粒子の作製を検討した(PME-PI)。溶媒がエチレングリコール(EG)のみで重合すると粒子同士が凝集してしまった。EGはPME-PIの非溶媒なので高分子生成後ただちに分子鎖が動けなくなり凝集しやすいと考えられる。そこで共溶媒としてポリアイミドでも部分的に溶解するN-メチルピロリドン(NMP)を用いて分散重合したところ、安定に分散した粒子を得ることに成功した(スキーム2)。



スキーム 2

EGとNMPの溶媒組成を変えて重合したところ、EGとNMPの体積比が7:13のとき最も分散安定性の高い粒子が得られた。粒子の形状は重合温度で大きく異なった。130-160では扇形の粒子が得られた。一方、100-120では平板状の粒子が、100-120で撹拌をしないで重合するとひび割れた球状の粒子が得られた(図2)。分子鎖が剛直なPME-PIは重合条件によって粒子の形状を制御できることが明らかになった。



145

100 撹拌

100 無撹拌

図2 PME-PI粒子の走査型電子顕微鏡写真

5．主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1件)

(1) Shinji Watanabe, Kozue Okamoto, Takeshi Namikoshi, Yoshihito Kohari, Miki Murata, “Preparation of monodisperse fully aromatic polyimide particles via the polycondensation of diethyl hexafluoroisopropylidenediphthalate with 4,4'-diaminodiphenylether in ethylene glycol”, *Polymer Journal* (2019) 51:405–412 <https://doi.org/10.1038/s41428-018-0156-1> (査読あり)

〔学会発表〕(計 6件)

(1)原翼、牧村真吾、浪越毅、渡邊眞次、「ピロメリット酸成分を持つ芳香族ポリイミド微粒子の合成」、第53回 高分子学会北海道支部研究発表会、2019年

(2)原翼、渡邊眞次、浪越毅、村田美樹、小針良仁、「ピロメリット酸成分を持つ芳香族ポリイミド粒子の合成」、第67回高分子討論会、2018年

(3)渡邊眞次、原翼、水野裕介、浪越毅、小針良仁、村田美樹、「全芳香族ポリピロメリットイミド微粒子の合成」、第52回北海道支部研究発表会 2018年

(4)水野裕介、渡邊眞次、浪越毅、村田美樹、小針良仁、「アミノアルコールを用いた全芳香族ポリイミド微粒子の官能基化」第66回 高分子討論会、2017年

(5)水野裕介、渡邊眞次、浪越毅、村田美樹、小針良仁、「アミノアルコールを用いた全芳香族ポリイミド微粒子の官能基化」、第51回北海道支部研究発表会、2017年

(6)水野裕介、渡邊眞次、浪越毅、村田美樹、小針良仁、「全芳香族ポリイミド微粒子の官能基化」第65回 高分子討論会、2016年

〔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〕

令和元年度北見工業大学大学祭にて一般市民に対してポスター発表予定 「熱に強い高分子粒子を作る。(ポリイミド粒子の作製)」

6．研究組織

(1)研究分担者 なし

研究分担者氏名：

(2)研究協力者 なし