

ナノポリイミド微粒子の開発

キーワード：ポリアミド酸微粒子、ポリイミド微粒子、ナノ粒子、表面修飾

はじめに

ポリイミドは最高レベルの耐熱性を示すポリマーの1つで、スーパーエンジニアリングプラスチックの代名詞となっています。ポリイミドは形態が微粒子であっても、他の形態のものと同様の優れた特性を示し、さらに粒子サイズがナノ・ミクロと微細になると微粒子としての特徴を活かし、特に電気・電子、光・情報、バイオ・医療、精密化学・医薬合成などの次世代の最先端分野での利用が期待できます。しかし、ポリイミドの単分散微粒子の製造方法は確立されておられません。そこで、ナノサイズの単分散ポリイミド微粒子の開発に取り組みました。本稿では当研究所で開発した調製方法を紹介し、この方法によってナノサイズのポリイミド微粒子が単分散で再現性良くつくることができるようになりました。

ナノポリイミド微粒子の作り方

一般的に、ポリマー微粒子の調製方法は、ポリマーの重合時に反応系から微粒子を相分離させる化学的な方法、ポリマーを機械的に粉砕する方法、ポリマーの溶液を貧溶媒と混合することによってポリマー微粒子を再沈殿させる方法などがあります。

ポリイミドの微粒子の調製においても同様に上記の手法で検討されており、手法によって形態や粒子径、粒度分布が異なった粒子が得られます。単分散で球状の微粒子を調製するには化学合成的方法がもっとも適していますが、反応の制御や精製、乾燥などが困難です。

まず、原料であるジアミンと無水テトラカルボン酸の所定量を個別に反応溶媒に溶解した

後、双方を混合し超音波照射しながら反応させてポリアミド酸微粒子を調製します。生成したポリアミド酸微粒子を遠心法によって分離し、反応に用いた溶媒で繰り返し洗浄して精製します。このとき用いる溶媒は、原料は溶解するが生成物であるポリアミド酸を溶解しない必要があります。次に、ポリアミド酸微粒子をポリアミド酸および生成物であるポリイミドに化学的・物理的に影響を及ぼさない溶媒中に分散した後、加熱してポリイミド微粒子を得ることができます。本法はポリイミドのプレポリマーであるポリアミド酸の状態を微粒子化した後、形態を保持したまま加熱イミド化してポリイミド微粒子を得る方法で、特に1 μ m以下で単分散球状ポリイミド微粒子の調製に適しています。ポリアミド酸微粒子およびポリイミド微粒子の走査型電子顕微鏡写真画像の一例を図1および図2に示しました。図1のポリアミド酸微粒子の平均粒子径は430nmで、図2のポリイミド微粒子の平均粒子径は410nmで双方とも微細でなおかつ非常に粒子径が揃っていることが分かります。また、ポリアミド酸微粒子の形態とサイズがポリイミド微粒子に反映されていることが理解できます。

ポリアミド酸微粒子は反応溶媒の種類、原料の種類や組み合わせ、攪拌条件（超音波の周波数）、反応温度を組み合わせることによって任意のサイズにコントロールできます。ポリアミド酸微粒子は、約135以上に加熱するとほぼそのままの形態とサイズを維持してポリイミド微粒子となります。

また、このポリイミド微粒子のガラス転移温度は320で、熱分解温度は548であり、微粒子化したことによる熱的性質の低下は見

られません。

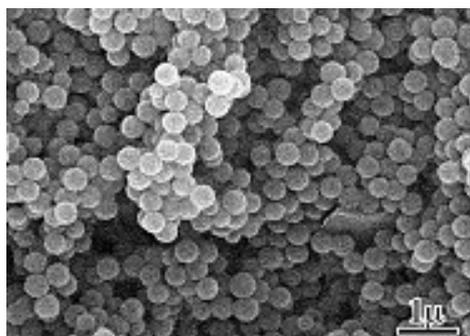


図1 ポリアミド酸微粒子

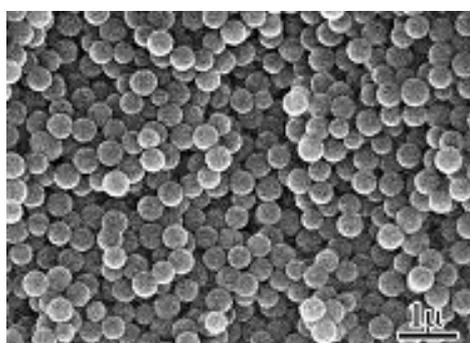


図2 ポリイミド微粒子

ナノポリイミド微粒子の表面の機能化

前述のナノポリイミド微粒子の調製方法を改良することによって、表面にアミノ基やカルボキシル基などの官能基の導入が可能です。これらの官能基を起点とし、微粒子表面を種々の機能性材料で修飾することが可能となります。たとえば、前述の方法では無水テトラカルボン酸とジアミンとの2種類を原料として用いますが、更に3価のアミン（たとえば2,4,6-トリアミノピリミジン）を組み合わせると表面にアミノ基を有するポリイミド微粒子が得られます。このアミノ基にグリシジルやカルボキシル基などを有する機能性化合物を反応させ表面を2次修飾することが可能となります。

図3に表面にアミノ基を有するポリイミド

微粒子を、図4にはその表面にジグリシジルエーテルを反応させて修飾したもののSEM写真を示します。表面にグリシジルエーテルによる粒子状の凹凸が生じていることが観察できます。他の機能性物質による修飾も可能です。表面に機能性を持たせることによって、用途は大きく広がることが期待できます。

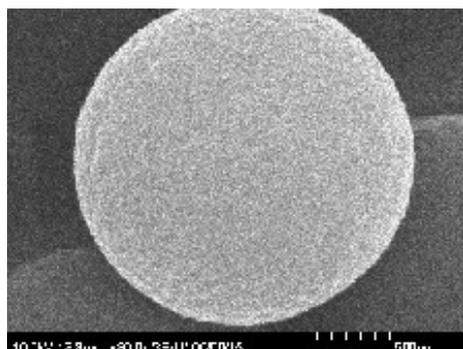


図3 表面にアミノ基を有するポリイミド微粒子

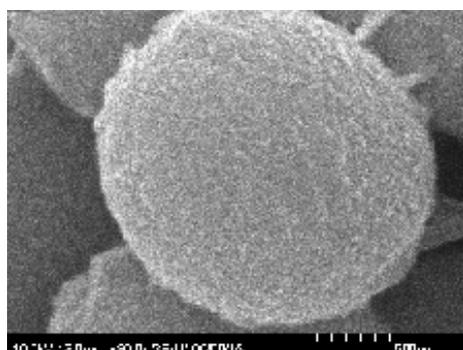


図4 ジグリシジルエーテルで表面修飾した微粒子

今後の展開

ポリイミドのナノ微粒子は検討され始めたばかりの新しい分野です。調製方法は簡単で粒子径のコントロールや再現性等もよく、機能の付与も容易です。特に、高い信頼性を要求される医療・医用、ナノテク、IT関連、環境関連分野における新しい材料として利用されることが期待できます。