



ORIST

# Technical Sheet

No. 98053

## ポリイミド微粒子の最新技術

キーワード：ポリイミド微粒子、ポリイミド、微粒子、単分散

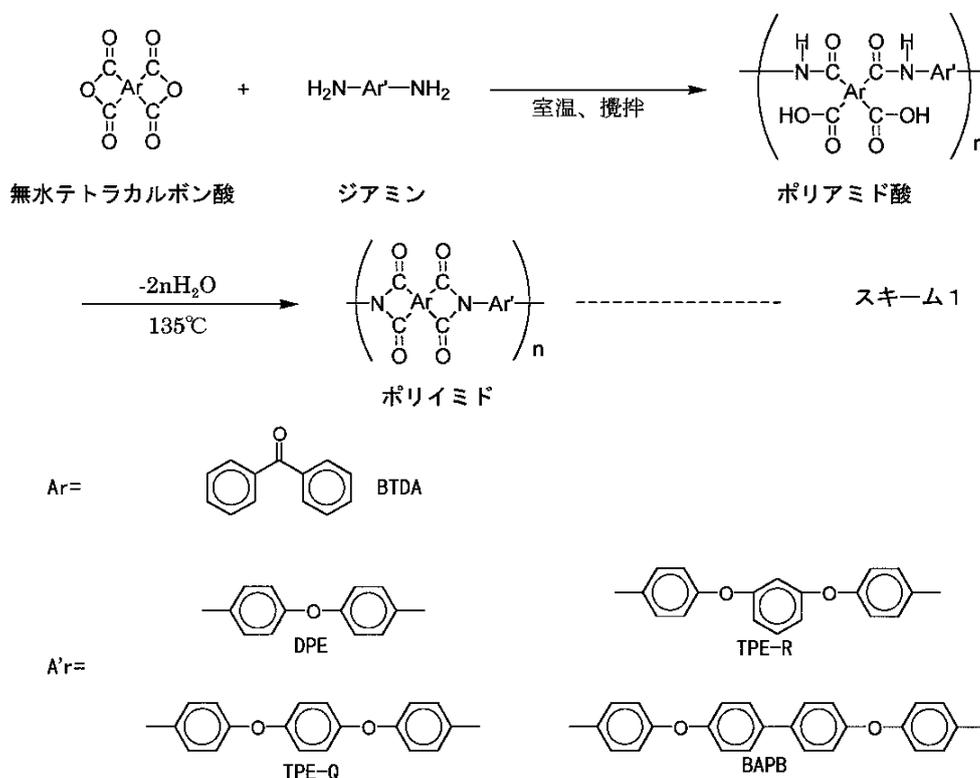
### はじめに

ポリイミドは非常に耐熱性に優れた樹脂の一つで機械的性質や電気絶縁性においても優れた特性を示し、その特性を生かして、航空宇宙産業分野、電気電子産業分野をはじめ多くのハイテク産業分野で使用されている。しかし、ポリイミドの研究および開発の対象とされている形態はフィルム、ワニス、複合材料用マトリックス、バルク成型品などがほとんどで、微粒子や粉体についてはほとんど報告されていない。ポリイミドは形態が微粒子であっても優れた化学的および物理的性質が期待でき、特に単分散ポリイミド微粒子は粉末成形用材料、クロマト用担体、マイクロフィルター、充填剤など多種多様な用途が期待できる。ここでは、我々グループが開発した種々の形態

のポリイミド微粒子および単分散球状微粒子の合成法について解説する。

### 微粒子の調製方法

芳香族ジアミンと無水テトラカルボン酸の一定量を DMF、DMAC、NMP などの非プロトン極性溶媒中において、室温で 24 時間反応させポリアミド酸を得た。このポリアミド酸に一定量のトルエンを加え一定速度で攪拌しながら 4 時間還流しイミド化した。なお、イミド化に伴い生成する水はトルエンとの共沸により反応系外に留去しながら反応を進めた(スキーム 1)。反応後、沈殿生成したポリイミド微粒子を濾過又は遠心法により分離し、反応に用いた溶媒、メタノールおよびアセトンで洗浄した後、乾燥して精製物であるポリイミド微粒子を得た。



## 結果と考察

図 1 は調製した代表的なポリイミド微粒子の SEM 写真を示したものである。図中の略号は順にアミン、無水テトラカルボン酸、反応溶媒、それぞれのモル比を示したものである。僅かな構造および溶媒の違いにより、得られた微粒子の形態は異なり、大きく分けて、球状、無定形状、パイ状の 3 種類を示した。傾向としてはポリイミドと反応溶媒との親和性が良く分子量の大きなものほど球状粒子に成りやすいことを示した。

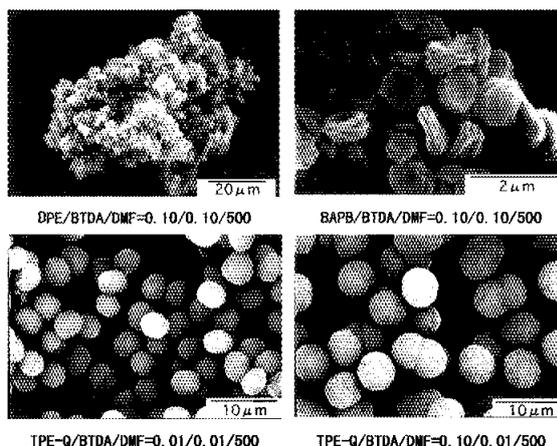


図 1 ポリイミド微粒子の SEM 写真

次に、どのような条件で調製すれば単分散微粒子が得られるか検討した。一般的に、単分散微粒子を調製するための必要条件として、

- (1)核生成期と成長期の明確な分離
- (2)成長期に於ける粒子間の凝集および合一の防止

が考えられる。今回、特に(2)をコントロールすることにより単分散微粒子の調製を試みた。

通常、球状ポリイミド微粒子の生成過程は、反応初期に於いて粒子核表面は未縮合のポリアミド酸セグメントによる立体安定層により安定化されている。しかし、反応の進行と共に表面層は薄くなり、反応終期において粒子は非常に不安定となり、凝集や合一を起こしやすくなると考えられる(図 2)。そこで、反応溶媒に可溶性のポリイミドと不溶性ポリイミドを共重合して単分散微粒子の調製を試みた。これは、溶媒に不溶性のポリイミドセグメントが凝集核となり、可溶性セグメントが

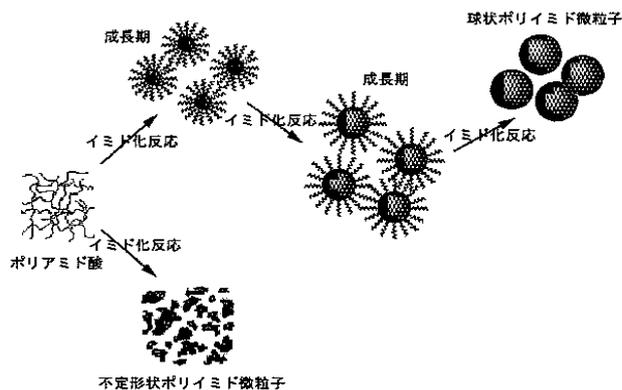


図 2 微粒子生成過程モデル

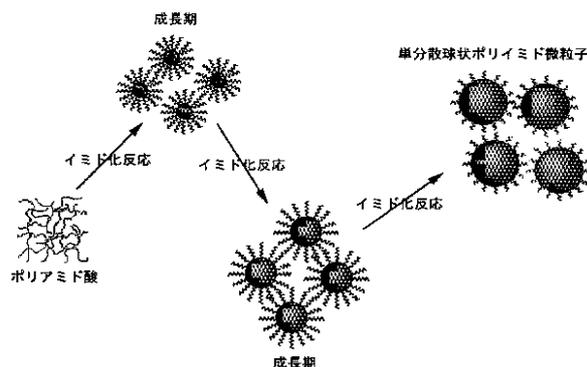


図 3 単分散微粒子生成過程モデル

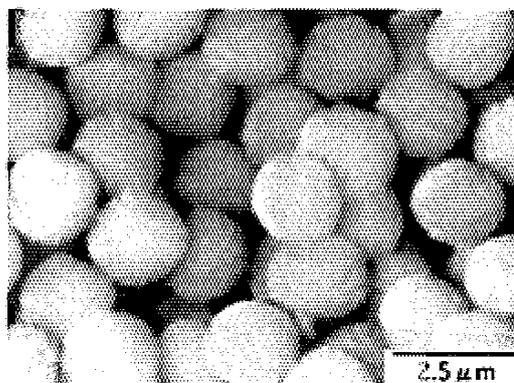


図 4 ポリイミド共重合体微粒子

粒子核を覆い反応終了期においても表面安定効果をもたらす概念である(図 3)。実際にこの概念に基づいて調製した共重合体微粒子の SEM 写真を図 4 よりこのポリイミド微粒子は球状で粒径が揃っていることが分かる。(平均粒径:1.874  $\mu\text{m}$ 、変動係数;5.52)