

称号及び氏名 博士（工学） 浅尾 勝哉

学位授与の日付 平成 25 年 3 月 31 日

論文名 機能性ポリイミド粒子の設計とその応用に関する研究

論文審査委員 主査 綿野 哲
副査 足立 元明
副査 岩田 政司

論文要旨

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。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。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。現在、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イミドを素材として用いることが注目されている。

ポリイミドはプラスチックの中で最も優れた耐熱性、耐薬品性、力学的物性、耐電子線・放射線性さらに難燃性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、光学物性や電気的特性などの優れた機能も有する。しかし、一方でポリイミドは熔融流動性が悪く、溶媒に溶けにくいいため、成形加工性に難点がある。これはポリイ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。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。これはポリイ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。また、ポリイ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方法なども検討されている。最近、これらに加えてポリイ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合成したポリイミド粒子を用いることにより、粉末焼結成形、粉体射出成形、さらに他の粒子や材料との複合体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。

本論文は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、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研究をまとめたものである。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。

本論文の構成は次の通りである。

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殿重合時に決まり、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、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、ポリア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ア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、ポリアミド粒子の原料に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ア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ア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ア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、反応性ポリア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アミド粒子(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、ポリア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ア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 μmのポリア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、ポリアミド粒子と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)ポリアミド粒子の粉碎物とCNTとの粒子間相互混合による複合化、及び(ii)ポリア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。

審査結果の要旨

本論文は、耐熱性や耐薬品性などに優れるポリイミド粒子の製造技術、高機能・高性能化、さらに多孔性シリカゲル粒子やカーボンナノチューブ(CNT)との複合化について研究したものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 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によりマイクロメートルオーダーの単分散球状ポリイミド粒子を生成することができた。また、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前駆体・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によりサブマイクロメートルオーダーの単分散球状ポリイミド粒子の製造に成功した。
- (2) 前述したサブマイクロメートルオーダーのポリイミド粒子の製造法をさらに詳細に解析したところ、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殿重合時の操作条件によって変化することが判明した。さらに、**Hansen** の溶解パラメータ(**Hansen's Solubility Parameter: HPS**) を用いると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。
- (3) 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試みた。その結果、マイクロメートルからサブマイクロメートルオーダーで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を明らかにした。さらに、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。
- (4) 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、最適操作条件を決定した。さらに、調製した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化する挙動を明らかにした。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。
- (5) 遊星ボールミルを用いて粒子径がシングルミクロンサイズのポリイミド粒子とカーボンナノチューブ(CNT)との複合化を試みたところ、ポリイミド粒子とCNTをナノレベルで複合化することに成功した。さらに、複合化条件を操作することによって、広範囲で体積抵抗率をコントロールできることを示唆した。

以上の諸成果は、ポリイミド粒子の製造技術、高機能・高性能化、さらに複合化に関する重要な知見を与えており、本分野における学術・産業上の発展に大きく貢献するものである。また、申請者が今後自立して研究活動を行う上で必要とされる能力と学識が備わっていることを証したものである。学位論文審査委員は、本論文の審査の結果から、博士(工学)の学位を授与することを適当と認める。