

高性能高分子で被覆した無機微粒子の作製と機能付与

大阪産業技術研究所 和泉センター 吉岡弥生

Preparation and Functionalization of Inorganic Particles Coated with High-Performance Polymers

Yayoi Yoshioka

Izumi Center, Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology

無機微粒子の表面改質を目的とし、アルミナ微粒子を高性能高分子である芳香族ポリアミドで被覆したコアシェル型複合微粒子の作製技術を検討した。その結果、2種類の官能基(カルボキシル基およびカルボニルクロリド基)を有する芳香族ポリアミドで被覆したサブマイクロメートルサイズのアルミナ微粒子を、沈澱重合法を応用することで作製できた。また、複合化の形態や芳香族ポリアミドの被覆量は、複合化工程で用いた反応溶媒の組成比などに大きく依存していることを明らかにした。さらに、新たな機能付与を目指し、得られた複合微粒子に紫外線吸収剤の担持を試みた。その結果、紫外線吸収剤を溶解させたアセトン溶液などに複合微粒子を浸漬することで、一定量担持できることが分かった。また、得られた担持微粒子は、用いた紫外線吸収剤に由来する紫外線吸収能を示した。

For the purpose of surface modification of inorganic particles, the production technology of core-shell type composite particles in which alumina particles were coated with aromatic polyamide, a high-performance polymer, was investigated. As a result, sub-micrometer sized alumina particles coated with aromatic polyamide having two types of functional groups (carboxyl and carbonyl chloride groups) were obtained using a precipitation polymerization method. Also, it was revealed that the form of compounding and the coated amount of polyamide largely depended on the composition ratio of the reaction solvent used in the compounding process. Furthermore, aiming to add new functions, an attempt was made to load ultraviolet absorbers on the resulting composite particles. As a result, it was found that a certain amount of ultraviolet absorber could be loaded by immersing them in an acetone solution dissolved the ultraviolet absorber. The obtained particles exhibited ultraviolet absorbing ability derived from the ultraviolet absorber used.

1. はじめに

ナノ・マイクロメートルサイズの無機微粒子は、優れた耐熱性や機械的特性に加え、材料固有の特性(熱伝導性や誘電性など)も有していることから、フィラーとしての用途も多い^{1,2)}。しかしながら、このような粒子サイズの無機微粒子を高分子に分散させようとすると、微粒子間の凝集や無機微粒子-高分子界面における接着不良などによる複合材料の大きな物性低下がしばしば生じている^{3,4)}。このようなことから、これらの界面制御は非常に重要な課題の1つである。そのため、無機微粒子に高分子を被覆した複合微粒子の利

用は、高分子中における微粒子の分散性制御のほか、無機微粒子 - 高分子間の親和性や接着性の向上においても有用である。また、これら複合微粒子への官能基の導入は、微粒子特性や界面反応における精密制御を可能にする。

高分子を部品や製品として使用する場合、劣化防止のため紫外線吸収剤や酸化防止剤などの添加は必要不可欠である^{5,6)}。このようなことから、これら添加剤を担持した複合微粒子は、高付加価値を有する機能性材料としての活用が期待できる。

アルミナは、粒子状のものはフィラーのほか触媒担体、吸着担体や研磨剤などとして、高純度アルミナはLED基板、電池や半導体装置の部材などに用いられている高汎用性無機材料である^{4,7,8)}。一方、芳香族ポリアミドは、高分子のなかではトップクラスの耐熱性、耐薬品性、機械的特性などを有する高性能高分子であり、電子材料や環境材料などに広く用いられている⁹⁻¹¹⁾。しかしながら、成形加工性が劣ることから、微粒子化や被覆による複合化に関する報告は殆どない。

そこで、本研究においては、アルミナ微粒子にカルボキシル(COOH)基およびカルボニルクロリド(COCl)基を有する芳香族ポリアミドを被覆した複合微粒子をモノマーからワンステップで作製するとともに、これら複合微粒子への紫外線吸収剤の担持も試みた。

2. 実験

2.1 複合微粒子の作製

アルミナ(Al_2O_3)微粒子(TM-DAR: 大明化学工業(株))存在下、1,3,5-ベンゼントリカルボニルトリクロリドおよび3,5-ジアミノ安息香酸(ともに、東京化成(株))をそれぞれ溶かした反応溶液を混合し、30分間超音波照射後、室温下1日マグネチックスターラーで攪拌することで、芳香族ポリアミドを合成した(Fig.1)。反応溶媒には、アセトン(acetone)とN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)の組成比の異なるものを用いた。Table1に、作製した複合試料[P91~P010]およびブランク試料[B91: 芳香族ポリアミドのみ]の反応条件を示す。生成物は、洗浄および遠心分離を繰り返し、精製後乾燥させた。

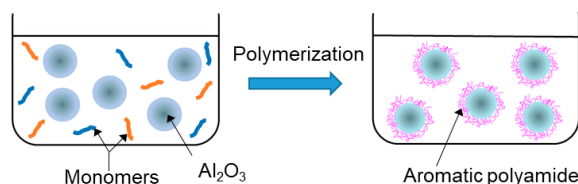


Fig.1 Compounding process of polymerizing polyamide in the presence of alumina particles.

Table1 Prepared samples of the system

Sample	Reaction solvent decomposition (Acetone : DMAc)
P91	(9 : 1)
P82	(8 : 2)
P73	(7 : 3)
P55	(5 : 5)
P010	(0 : 10)
B91	(9 : 1)

2.2 複合微粒子の評価

得られた生成物について、拡散反射法を用い赤外分光分析(Vertex 70, Bruker)を行った。熱重量測定(TG測定: STA7000, Hitachi High-Tech Science)は、空気雰囲気下100℃で30分間保持した後、昇温速度10℃/minで1000℃まで測定した。SEM観察では、FE-SEM(S-4700, Hitachi)を用い金蒸着後の試料を、動的光散乱測定(LB-550, HORIBA)では、水中に分散させた試料を用いて行った。

2.3 複合微粒子への紫外線吸収剤の担持

高分子劣化防止用添加剤として、紫外線吸収剤 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol (Tinuvin P : BASF ジャパン(株))を用いた。P82 微粒子を Tinuvin P (TP)を溶解させたアセトン溶液に超音波照射により分散させた後、室温下マグネチックスターラーを用い約 1 日攪拌した。得られた担持微粒子 (P82-TP)は、遠心分離により再度分離し、乾燥させた。

2.4 担持微粒子の評価

得られた生成物について、拡散反射法を用い赤外分光分析を行った。TG 測定は、空気雰囲気下昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で、 $35\sim 700^{\circ}\text{C}$ を測定した。また、拡散反射法を用い紫外可視 (UV-Vis) 吸収度測定 (V-570, JASCO)を行った。

3. 結果と考察

3.1 複合微粒子の形態と特性

Al_2O_3 微粒子、P82、B91 について、赤外分光分析を行った結果を Fig.2 に示す。P82 および B91 の赤外スペクトルでは、 1670cm^{-1} および 1550cm^{-1} にアミド結合に基づく特徴的なバンド (Amide I, Amide II) が、 1710cm^{-1} および 1790cm^{-1} には COOH 基および COCl 基に由来するバンドが観察された。また、これらのバンドは、得られたすべての複合試料およびブランク試料において確認できた。このように、いずれの反応溶媒組成においても、COOH 基および COCl 基を有する芳香族ポリアミドが合成されていることから、本反応系は Fig.3 に示すような縮合重合反応が進行し、芳香族ポリアミド (以降、ポリアミドと略す) には架橋構造が導入されると考えられる。

Al_2O_3 微粒子および複合試料の TG 測定を行ったところ、複合試料では 420°C 付近に大きな重量減少が観察された。これは、ポリアミドの熱分解による消失に対応していた。そこで、 1000°C における複合試料の重量減少率から Al_2O_3 微粒子の重量減少率を差し引くことで、ポリアミドの生成量を算出したところ、P91 は 52.2% で非常に高い値を示したが、それ以外の複合試料は、3.1% [P82]、2.8% [P73]、1.6% [P55] および 1.3% [P010] であった。

次に、SEM 観察を行ったところ、 Al_2O_3 微粒子と P82 の間で顕著な違いは見られず

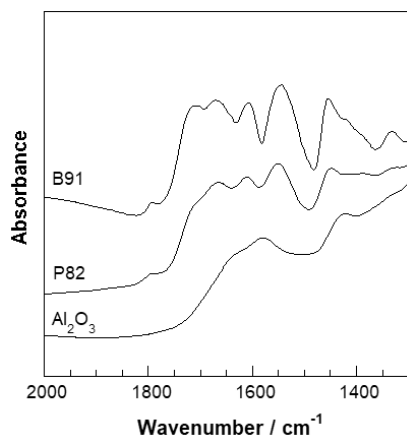


Fig.2 IR spectra of Al_2O_3 , P82 and B91.

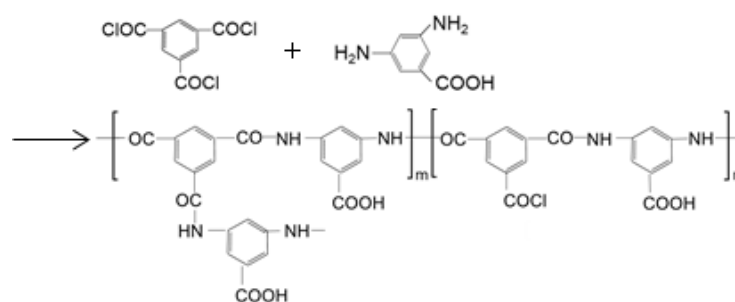


Fig.3 Polymerization reaction and chemical structure of aromatic polyamide obtained.

(Fig.4)、P73~P010も同様であった。一方、P91では、数十マイクロメートルオーダーの不定形生成物が得られていた。また、P82~P010および Al_2O_3 微粒子の水中における動的光散乱測定を行ったところ、いずれの試料においても、 Al_2O_3 微粒子と同様のシャープな1本のピークが観察されたことから、粒子間の大きな凝集や結合などは生じていないと考えられる。Fig.5に、P82と Al_2O_3 微粒子の粒度分布および積算分布を示す。粒度分布および積算分布の曲線のいずれにおいても、P82は Al_2O_3 微粒子と比較して粒子径が大きい方向にシフトしていた。また、これらより算出したメジアン径(D50:粒子径分布の中央値)は、P82が190nm、 Al_2O_3 微粒子が151nmであった。TG測定から得られた被覆量の結果なども踏まえ、粒子径の増加分は被覆したポリアミドによるものと考えられる。このようなことから、P82~P010は Al_2O_3 微粒子に数十ナノメートルオーダーでポリアミドが被覆された複合微粒子であり、P91は Al_2O_3 微粒子と不定形ポリアミドの混合物であると考えられる。さらに、反応溶媒におけるDMAcの組成比の増加に伴い、ポリアミドの被覆量は減少することが明らかとなった。

本研究においては、複合微粒子を、高分子の重合法の1つである沈澱重合法を応用することにより作製している。その形成メカニズムは、反応溶媒中モノマーから重合が進行し、一定量の分子量に達するとポリアミドが反応溶媒に溶けなくなることで析出し Al_2O_3 微粒子に吸着すると考えられる^{12,13)}。また、この析出のタイミングは、分子量とともに、反応溶媒の極性、すなわち溶解度にも大きく依存する。したがって、今回の一連の実験においては、極性が高いDMAcの溶媒組成比を高くすることで、反応溶液におけるポリアミドの溶解度が高くなり、結果的に析出量が減少したと考えられる。また、ポリアミドの Al_2O_3 微粒子への吸着には、両者の親和性が大きく関与することから、これらを取り巻く反応溶媒の極性が与える影響も大きい。一方、P91では、DMAcの溶媒組成比が低く、反応溶液におけるポリアミドの溶解度が低いため、ポリアミドが重合に伴い急速かつ大量に析出する。そのため、 Al_2O_3 微粒子に吸着せずポリアミド単体としても多く生成されると考えられる。

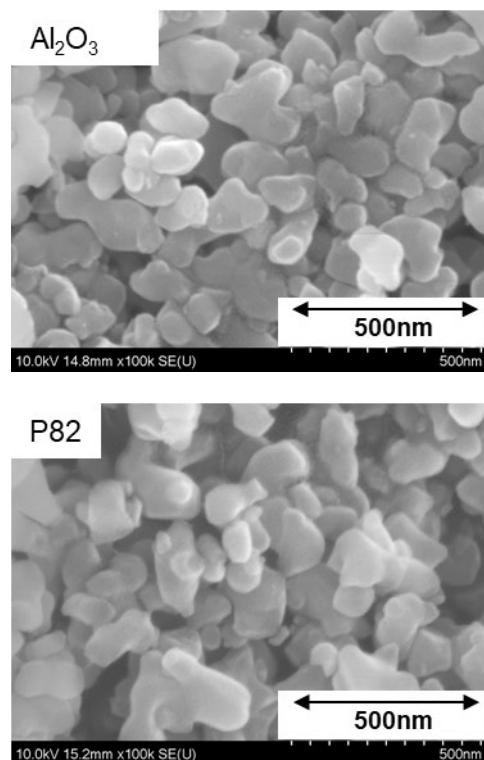


Fig.4 SEM images of Al_2O_3 and P82.

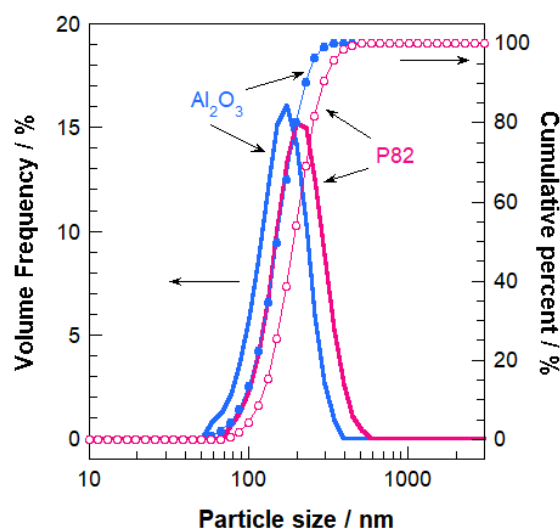


Fig.5 Particle size distributions of Al_2O_3 and P82.

3.2 複合微粒子への紫外線吸収剤の担持および放出

P82-TP、P82、およびTPのTG測定の結果をFig.6に示す。TGチャートより、TPが165℃付近で熱分解により急速に重量減少し消失することから、P82-TPに見られる2段階の重量減少は、TP(165℃付近)およびポリアミド(420℃付近)に由来するものと考えられる。このようなことから、TPの担持量を算出すると、P82-TPの全重量に対して約2.6wt%であった。また、P82-TPの赤外スペクトルには、 1515cm^{-1} および 1885cm^{-1} 付近にTPに由来するバンドとともに、ポリアミドに由来するバンドも確認できた。これらの結果より、浸漬法を用いることで複合微粒子に紫外線吸収剤を担持できることが明らかになった。

用いたP82は、3.1章でも述べたように、 Al_2O_3 微粒子にポリアミドが主に物理吸着をしていると考えられる。しかしながら、これら複合微粒子は、超音波照射しながら作製および精製していることから、再度溶媒に超音波を用い分散させてもポリアミドが消失する可能性は低い。また、合成したポリアミドは架橋構造を有していることから(Fig.3)、いずれの溶媒においても膨潤挙動は見られても溶解はしない。実際、P82-TPの赤外スペクトルにおいてもポリアミドに由来するバンドを確認できている。このようなことから、得られた複合微粒子は、担持処理などにおける溶媒中においても被覆層を保持していると言える。

次に、乾燥させたP82-TPを、アセトンあるいはエタノールに再度分散させた後に得られた微粒子のTGおよび赤外分光分析を行った。得られたTGチャートおよび赤外スペクトルは、担持前の複合微粒子(P82)と同様のパターンを示した。これらの結果より、P82-TPはアセトンあるいはエタノールを用いることで容易にTPを放出できることが明らかとなった。このように、作製した複合微粒子は、添加剤の担持および放出も可能な担体になりうることが分かった。

3.3 紫外線吸収能

P82-TP、P82、 Al_2O_3 微粒子、およびTPのUV-Vis吸収度測定を行った結果をFig.7に示す。 Al_2O_3 微粒子では200-800nmの波長範囲で吸収が見られなかったのに対して、P82ではポリアミドを構成するベンゼン環の共役構造に由来する大きな吸収が200-370nmに見られた。一方、TPでは200-440nmに幅広い吸収帯が、P82-TPではP82とは異なる形状を有する吸収帯が200-400nmに見られた。このように、TPに由来した紫外線吸収ピークが新たに確認できたことから、P82には紫外線吸収剤を担持させ、かつ紫外線吸収剤としての機能も付与できることが明らかとなった。

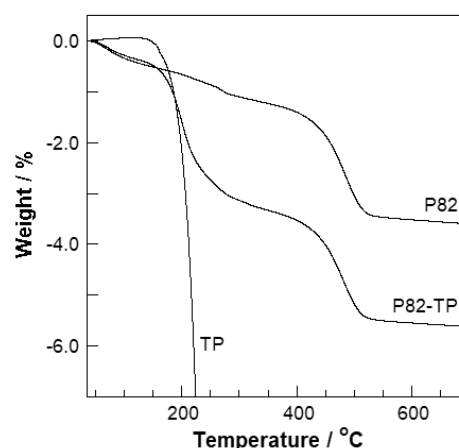


Fig.6 TG curves of P82-TP, P82 and TP.

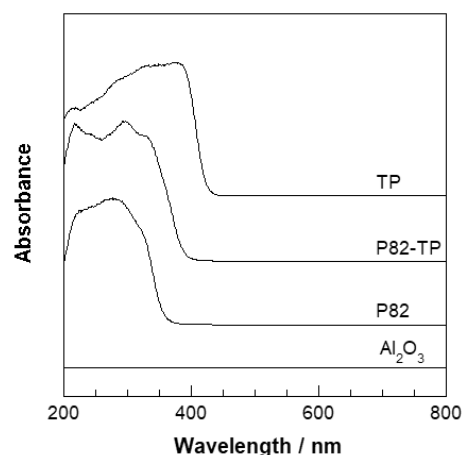


Fig.7 UV-Vis spectra of P82-TP, P82, Al_2O_3 and TP.

4. 結論

サブマイクロメートルサイズのアルミナ微粒子に、カルボキシ基およびカルボニルクロリド基を有する芳香族ポリアミドを、数十ナノメートルオーダーで被覆することができた。また、本反応系において、その被覆の可否や被覆量は反応溶媒組成に大きく依存することが明らかとなった。本作製法では、シランカップリング剤などを用いず、高分子と無機微粒子を複合化できることから、シランカップリング剤により引き起こされる材料物性への影響の回避や作業工程の短縮が可能になる。また、得られた複合微粒子は、無機—高分子材料間の界面改質機能および高分子劣化防止機能を有する高機能性フィラーとして利用できる。

5. 謝辞

本研究は、令和3年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- 1) S. Ahmed, F.R. Jones, *J. Mater. Sci.*, 25, 4933-4942 (1990).
- 2) C.P. Wong, R.S. Bollampally, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 3396-3403 (1999).
- 3) D.M. Bigg, *Polym. Compos.*, 8 (2), 115-122 (1987).
- 4) L.M. McGrath, R.S. Parnas, S.H. King, J.L. Schroeder, D.A. Fischer, J.L. Lenhart, *Polymer*, 49 (4), 999-1014 (2008).
- 5) A.J. Chirinos-Padron, *J. Macromol. Sci. Part C*, 30 (1), 107-154 (1990).
- 6) D. Feldman, *J. Polym. Environ.*, 10, 163-173 (2002).
- 7) M. Trueba, S.P. Trasatti, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005 (17), 3393-3403 (2005).
- 8) A. Rahmani, H. Z. Mousavi, M. Fazli, *Desalination*, 253 (1-3), 94-100 (2010).
- 9) K. Ghosal, B.D. Freeman, R.T. Chern, J.C. Alvarez, J.G. de la Campa, A.E. Lozano, J. de Abajo, *Polymer*, 36 (4), 793-800 (1995).
- 10) K.C. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 643-653 (1997).
- 11) J.M. García, F.C. García, F. Serna, J.L. de la Peña, *Prog. Polym. Sci.*, 35 (5), 623-686 (2010).
- 12) Y. Yoshioka, *Colloid Polym. Sci.*, 296, 1657-1666 (2018).
- 13) Y. Yoshioka, *Int. J. Polym. Anal. Ch.*, 23, 537-544 (2018).