

# Self-seeding 法を利用した ポリ(*p*-オキシシナモイル)微粒子の粒径制御

岡山大院・自然科学研究科 ○平井義人・山崎慎一・木村邦生

## [要旨]

ナノスケールのポリ(*p*-オキシシナモイル)微粒子を調製するために、核形成直前でオリゴマーの過飽和度を増大させる self-seeding 法を利用した。その結果、平均径を 2.2 μm まで減少させることができたが、ナノスケールには到達できなかった。そこで、合一抑制剤を用いる手法と併用し、合一を完全に抑制できた場合の仮想的な粒径を見積もったところ、最も効果が得られる条件で 30nm になることが分かった。

## 1. 緒言

剛直構造の分子鎖からなる縮合系高分子は、耐熱性、耐薬品性、機械的特性等に優れており、高性能材料として注目されている<sup>1,2)</sup>。しかし、剛直構造を有するがゆえに不溶不融性であり、成形加工性に乏しい。この問題に対して、我々は、重合によって誘起されるオリゴマー相分離を利用した剛直高分子の高次構造制御に関する研究を行ってきた<sup>3)</sup>。これまでに、(*E*)-4-アセトキシシナモイル皮酸(ACA)を流動パラフィン(LPF)中で高温脱酢酸重合することにより、ポリ(*p*-オキシシナモイル)(POC)球状微粒子の調製に成功している(Fig.1, Scheme)<sup>4)</sup>。

POC 微粒子は核形成・成長型の機構で生成する。まず、溶液中でオリゴマーが

生成し、溶媒との相溶性が低いために液-液相分離が誘起され、希薄相溶液中にオリゴマーの濃厚相液滴が形成される。その後、希薄相溶液からのオリゴマーの供給と濃厚相液滴同士の合一により液滴は成長する。濃厚相液滴内ではオリゴマー濃度が高いため重合が速やかに進行し、液滴形状を保持したまま固化が起こることにより真球状の微粒子が生成する(Fig.2)。

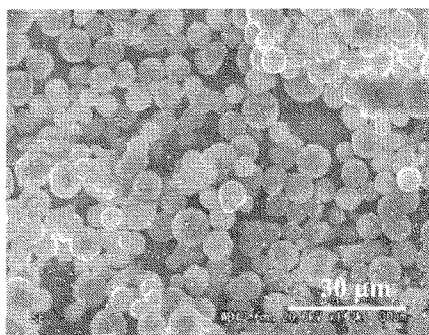


Fig. 1 SEM of POC microspheres

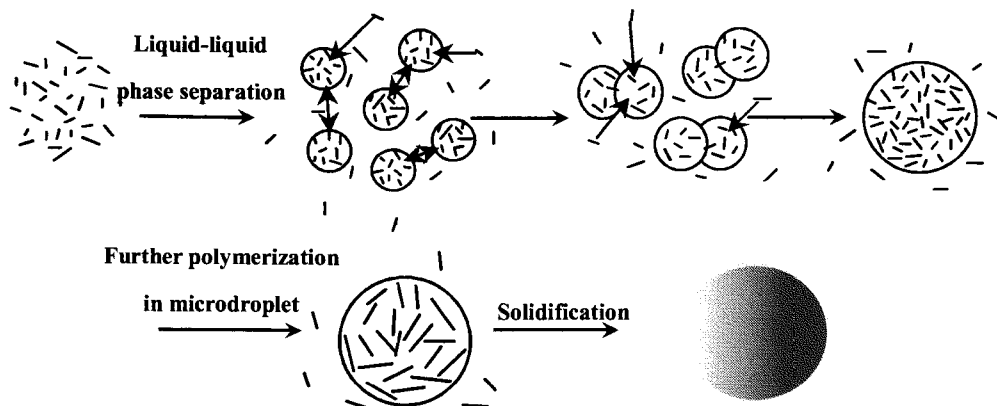
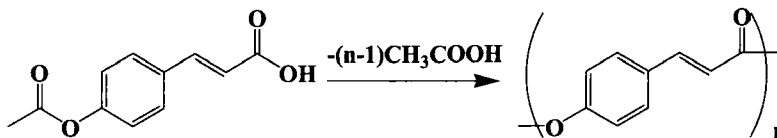


Fig. 2 Formation mechanism of POC microspheres

微粒子を材料として利用する場合、粒径制御技術の確立が重要である。これまでに、液滴間の合一抑制剤としてはたらく 4-octadecyloxybiphenyl (ODB) (Fig.3)を重合時に添加するこ

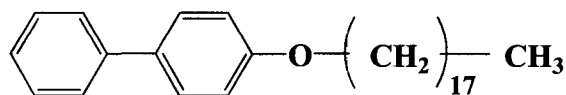


Fig.3 Chemical structure of ODB

とで、0.97~4.61 μmの範囲でPOC微粒子の粒径が調製できることを見出している<sup>5)</sup>。ODBはn-octadecy基とbiphenyl基からなり、n-octadecyl基がLPFに、biphenyl基がPOCオリゴマーにそれぞれ親和性を示す。よって、ODBが界面活性剤のような働きをし、濃厚相液滴間の合一を妨げることで粒径が制御できる。しかし、合一抑制剤であるODBを用いた成長過程を制御する方法では、粒径1μm程度が限界である。ナノテクノロジーに対応するナノスケールの微粒子を調製するためには、成長過程制御に加えて核形成過程を利用した粒子径制御技術の開発が必要である。

均一核生成においては、核形成頻度( $J$ )と臨界核径( $r^*$ )は過飽和度( $\sigma$ )と相関があり、 $\sigma$ が増大すると核形成頻度は増大し、臨界核径は減少する(Eq.)<sup>6),7)</sup>。そこで、重合の途中で温度を下げるによりオリゴマーの過飽和度を増大させてより小さな臨界核を調製するself-seeding法を用い、より粒子径の小さいPOC微粒子の調製を検討した(Fig.4)。

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= kT\ln(1+\sigma) & \sigma &= (C-C_e)/C_e \\ r^* &= 2\gamma/\Delta\mu \\ J &= v_+q\exp(-\Delta G^*/kT) = v_+q\exp(-16\pi^3v^2/3\Delta\mu^2kT) \end{aligned} \quad \text{Eq.}$$

where  $\mu$ : chemical potential     $C$ : concentration of solute     $C_e$ : equilibrium concentration  
 $r^*$ : critical radius of nucleus     $v$ : volume of molecule     $\gamma$ : density of surface energy  
 $J$ : nucleation rate     $v_+$ : rate of crystallization of one molecule into critical nucleus  
 $q$ : density of free molecule

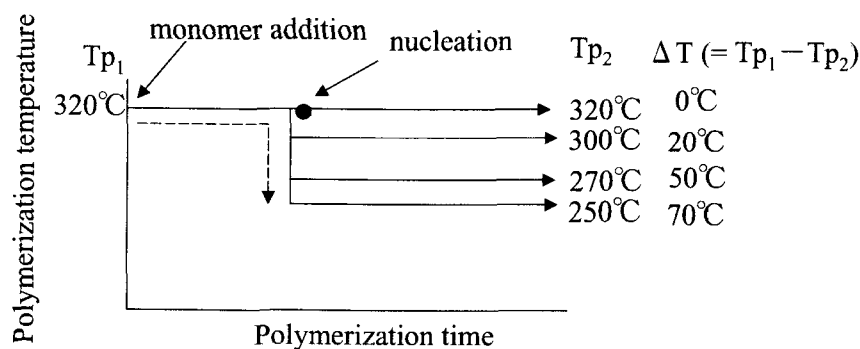


Fig. 4 Polymerization temperature profiles for self-seeding method

## 2. 実験

重合管にLPFを20ml入れ窒素気流下で320°Cまで昇温した。320°Cに到達した後、1.5% w/v, 3.0% w/v, ならびに4.5% w/vになるようにACAを添加した。所定時間重合した後、冷却速度0.7 °C/secで所定の温度まで冷却し、静置下で重合を行った。オリゴマーの数平均重合度(DPn)は、重合で副生する酢酸を定量することにより求めた。微粒子数( $N$ )は、収量、平均粒径( $\delta$ )ならびに浮沈法により求めた密度から算出した。

## 3. 結果と考察

濃度1.5% w/v, 温度320°Cの条件で重合し、 $N$ と $\delta$ の値を経時的に調べた。その結果、 $N$ は重合初期において液滴の合一による急激な減少を示し、それに伴い $\delta$ は増大した

(Fig.5). 6時間後においては $\delta$ は3.6  $\mu\text{m}$  (変動係数  $cv=32\%$ ) であり,  $N$ は $2.0 \times 10^9$ であった。

次に, 濃度 1.5% w/v, 温度 320°Cで重合し, オリゴマーの液-液相分離が誘起される直前で温度を300°C, 270°C, ならびに250°Cに下げ, その後6時間重合した。冷却開始時において, 溶液中に溶けているオリゴマーのDPnは

1.07であり, 低分子量のオリゴマーが相分離を起こしている。実験結果をTable 1に示した。冷却温度幅( $\Delta T$ )が増大するに従って,  $\delta$ が減少し $N$ が増加する傾向が見られた。前述したように, 核形成時のオリゴマー過飽和度が増大した効果である。

さらに過飽和度を高くするために, 濃度を3.0% w/v, ならびに4.5% w/vとし, 同様に320°Cから250°Cに冷却して6時間重合を行った。しかし, 過飽和度を上げたにもかかわらず6時間後の $\delta$ が増大した。これは, 液滴の合一が粒径の増大に対して支配的であるためである。

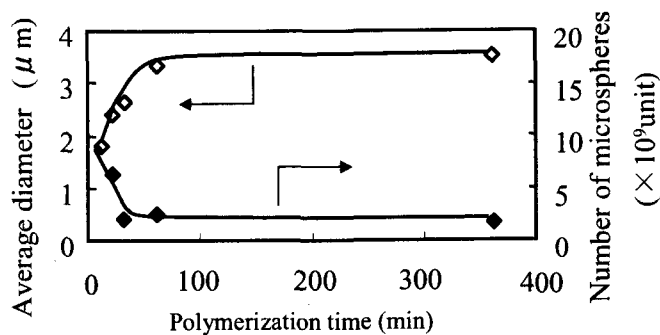


Fig.5 Polymerization time dependencies of average diameter and number of microspheres

Table 1 Polymerization of ACA<sup>a)</sup>

Monomer conc. (% w/v)	Polym. temp. (°C)	Yield (%)	Diameter ( $\delta$ ) ( $\mu\text{m}$ )	CV (%)	Number of microspheres ( $N$ ) ( $\times 10^8$ )
1.5	320	21	3.6	32	20
	320→300	26	2.9	27	45
	320→270	26	2.6	21	63
	320→250	27	2.2	32	111
3.0	320→250	31	9.6	33	2.9
4.5	320→250	39	14	35	1.9

a) Polymerizations were carried out in LPF for 6 hours.

そこで次に, ODBを用いて合一を抑制する手法と併用して重合することを視野に入れ, 液滴同士の合一を完全に抑制できたときの限界粒径( $\delta^*$ )を知るために, 初期生成微粒子数( $N_i$ )を見積もることとした。各温度での $N$ の経時変化を調べたところ (Fig.6, 7), 合一過程が始まる重合初期においては  $\ln(1/N)$ と  $\ln t$  (重合時間) とに良い線形相関が見られ, 得られる関係式より核形成時( $t=0$ )における $N$ を $N_i$ として算出した。

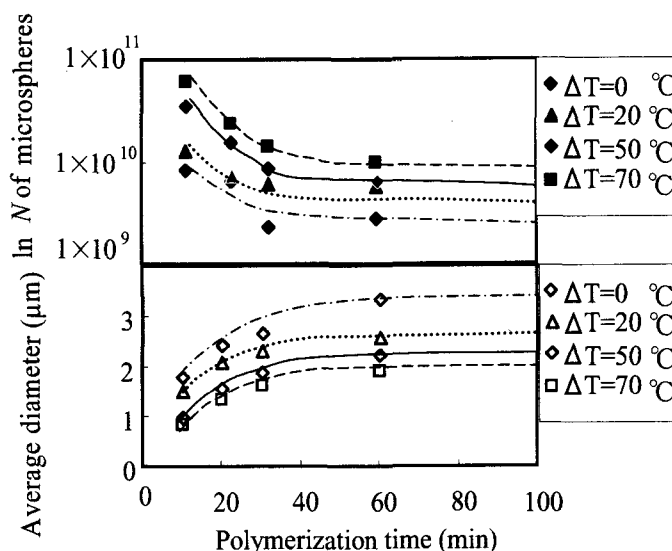


Fig.6 Relationship between polymerization time and average diameter, number of microspheres.

その結果、 $\Delta T$  や濃度が  
増大するに従って  $N_i$  は増  
加すると予測された (Table  
2)。濃度 4.5% w/v で重合  
温度を 320°C から 250°C  
に下げること、 $\delta^*$  は 30  
nm と見積もることができ  
た。

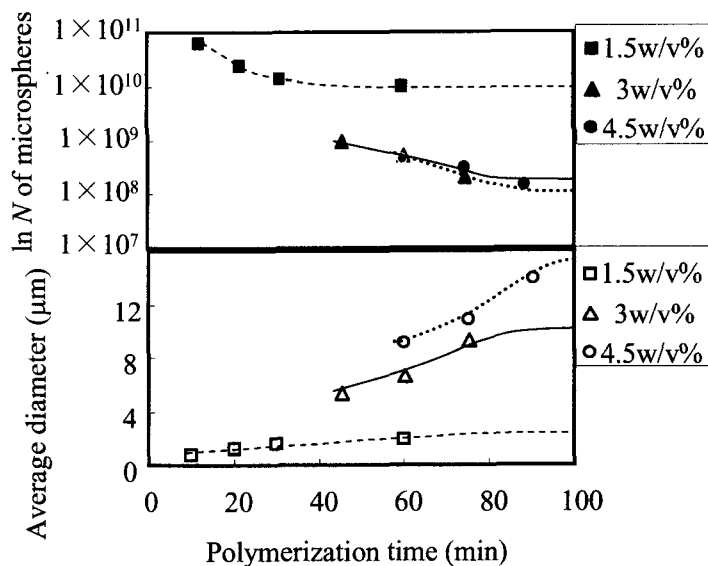


Fig.7 Relationship between polymerization time  
and average diameter, number of microspheres.

Table 2 Estimation of number of nucleus and minimum diameter of  
microspheres.

Monomer conc. (% w/v)	Polym.temp. (°C)	$\Delta T$ <sup>a)</sup> (°C)	$N_i$ <sup>b)</sup> (unit)	Minimum diameter ( $\mu\text{m}$ )
	320	0	$1.26 \times 10^{10}$	3.09
1.5	320→300	20	$6.67 \times 10^{10}$	1.18
	320→270	50	$1.54 \times 10^{12}$	0.41
	320→250	70	$6.33 \times 10^{14}$	$6.0 \times 10^{-2}$ (60 nm)
3.0	320→250	70	$2.31 \times 10^{15}$	$4.8 \times 10^{-2}$ (48 nm)
4.5	320→250	70	$1.91 \times 10^{16}$	$3.0 \times 10^{-2}$ (30 nm)

a) temperature drop

b) estimated number of nucleus

#### 4. 結論

重合温度を変化させる self-seeding 法を利用することで、POC 微粒子の粒径を 2.2  $\mu\text{m}$  まで制御することができた。また、ODB を用いて合一を抑制する手法と併用することでナノスケール POC 微粒子の調製の可能性が確認できた。

#### 5. 参考文献

- 1) P. E. Cassidy, *Thermally Stable Polymers*, Marcel Dekker Inc. New York and Basel, 1980
- 2) R. B. Seymour, G. S. Krishenbaum, *High Performance Polymers: Their Origin and Development*, Elsevier, New York, 1986
- 3) For examples; Kimura K, Endo S, Kato Y, Yamashita Y. *Polymer* 1993;35:123.
- 4) For examples; Kimura K, Inoue H, Kohama S, Yamashita Y, Sakaguchi Y. *Macromolecules* 2003;36:7721.
- 5) Kimura K, Kohama S, Yamashita Y, Uchida T, Sakaguchi Y. *Polymer* 2003;44:7383.
- 6) Burton WK, Cabrera N, Frank FC. *Philos Trans R Soc* 1950;A243:299.
- 7) Frank FC. *Adv Phys* 1952;1:91.