

沈殿重合法によるカルボキシル基含有ポリイミド微粒子の調製と ヒドロキシアパタイトとの複合化

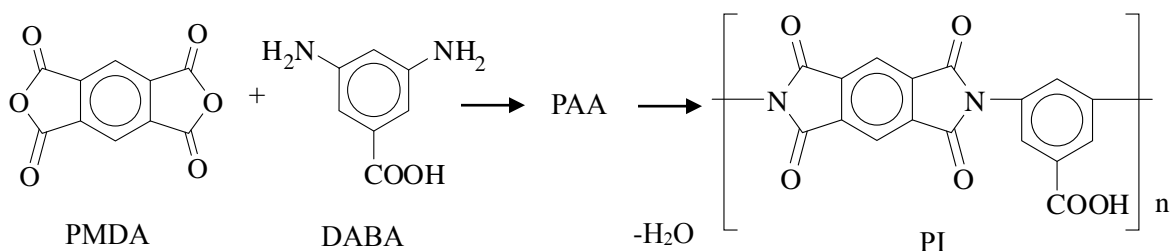
神奈川県工大工 ○高橋 慶・三枝 康男

【要旨】 無水ピロメリット酸と 3,5-ジアミノ安息香酸の沈殿重合により、粒径がサブミクロンサイズで単分散なポリアミド酸微粒子を調製した。これを多量のテトラデカンに分散させ還流することにより、カルボキシル基を有するポリイミド微粒子を得た。この 5%重量減少温度は 424°C、500°C での重量残存率は 86%で、高い耐熱性を有していた。疑似体液に 1-4 日間浸漬させた粒子を SEM 観察すると、平滑であった表面に堆積物が付着していた。EDX によりこの Ca/P 元素組成比を求めると、1日浸漬させたものでは 5.8/3 であり、ヒドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) の理論値である 5/3 に近かった。

【緒言】 ポリイミド (PI) は、耐熱性、電気絶縁性、機械強度、耐薬品性、難燃性、耐放射線をはじめとして、最高水準の各種特性を有するスーパーエンジニアリングプラスチックの代表格である。PI は、可溶性のポリアミド酸 (PAA) 前駆体を経由する特異な合成法から主にフィルムとして供給されているが、沈殿重合を用いて粒子状の PAA 前駆体を経由することによってサブミクロンサイズの PI 微粒子を調製する方法が開発されている¹⁻⁴⁾。比表面積が大きいこと、表面の化学装飾や他の材料との複合化が容易であること、比重が小さいことなど、ポリマー微粒子の微細であることの特徴も活かして、新しい機能性材料として期待されている。

一方、生物が作り出す鉱物をバイオミネラル、その作用をバイオミネラリゼーションといい、この生物反応を模倣して、プロトン解離性官能基を持ったポリマーをヒトの細胞外体液の組成を真似た疑似体液 (SBF) に浸漬させることによってヒドロキシアパタイト (HAp) /ポリマー複合体を作製する方法が開発されており⁵⁾、高機能、低環境負荷、省エネルギー性の観点から機能性複合材料の製造法として注目されている。

本研究では、まずこの微粒子状 PI をつくる方法を応用してカルボキシル基を導入した PI 微粒子を調製した (Scheme 1)。次いで、この微粒子にバイオミネラリゼーション法を利用して HAp を積層させて複合化させた。



Scheme 1

【実験】 一例として、無水ピロメリット酸 (PMDA、1 mmol) と 3,5-ジアミノ安息香酸 (DABA、1 mmol) をそれぞれアセトン (50 mL) に溶解させた。両液を混合し、室温で 10 分間超音波照

射した後、24 時間静置した。この過程でポリアミド酸 PAA が析出し、懸濁したので、これを遠心分離し、メチルエチルケトン (MEK) で洗浄を繰り返して精製した。PAA 粒子の SEM 写真から無作為に抽出した 20 個の粒子径を測定して、数平均粒子径 (D_n)、重量平均粒子径 (D_w) と分散度 D_w/D_n を算出した。この PAA 粒子を多量のテトラデカンに分散させ、これを沸点まで加熱して、生成した水を共沸留去させながら 48 時間還流してイミド化させた。疑似体液 SBF とは、カルシウムイオンやリン酸イオンなどの無機イオン濃度をヒトの細胞外体液のそれと等しく調整した水溶液で、ここでは HAp の生成を促進させる目的で、1.5 倍濃度のものを調製し各イオン濃度を過飽和として使用した⁶⁾。得られた PI 微粒子 (0.10 g) を 36.5°C に調整した疑似体液 SBF (50 mL) に 1-4 日間浸漬させて HAp を積層させた。尚、PI 粒子は予め 1.5M 塩化カルシウム水溶液に 2 時間浸漬させ前処理して使用した⁷⁾。PAA、PI 粒子の形状と寸法は SEM で観察して求めた。PAA から PI への転化は TG を測定して検討した。PI 粒子上への堆積物は EDX で元素組成分析した。

【結果・考察】 沈殿重合によって PAA 粒子を調製するには、両モノマー、PMDA と DABA に対して良溶媒であり、且つ生成する PAA に対しては貧溶媒となる溶媒が必要であり、この選択が重要である。ここではアセトン、MEK とその両者の混合溶媒 (その順に混合比 7:3、5:5、3:7 vol-%)、メチルイソブチルケトン、アセトフェノンと酢酸エチル、メタノール、エタノールを選び、各モノマーの溶解度を調べた。PMDA はどの溶媒にも 1 mmol/50 mL の濃度まで溶解したが、DABA の溶解度はこれに比べて低く、アセトンおよびアセトンと MEK の 7:3 混合溶媒、メタノール、エタノールにだけ同じ 1 mmol/50 mL の濃度まで溶解した。MEK およびアセトンと MEK の 5:5、3:7 混合溶媒には、これより低い 0.5 mmol/50 mL の濃度まで溶解した。それぞれの溶媒を用いて、10 分間超音波照射した後、24 時間静置することによって得られた PAA 粒子の粒子径と収率を Table 1 にまとめ、その SEM 写真を Fig. 1 に示す。

Table 1 Particle size and yield of PAA particles

Solvent	D_n (nm)	D_w (nm)	D_w/D_n	Yield (%)
Acetone	458	465	1.02	65
MEK	285	287	1.00	60
Acetone : MEK 7 : 3	487	493	1.01	68
Acetone : MEK 5 : 5	450	456	1.01	61
Acetone : MEK 3 : 7	368	378	1.03	54

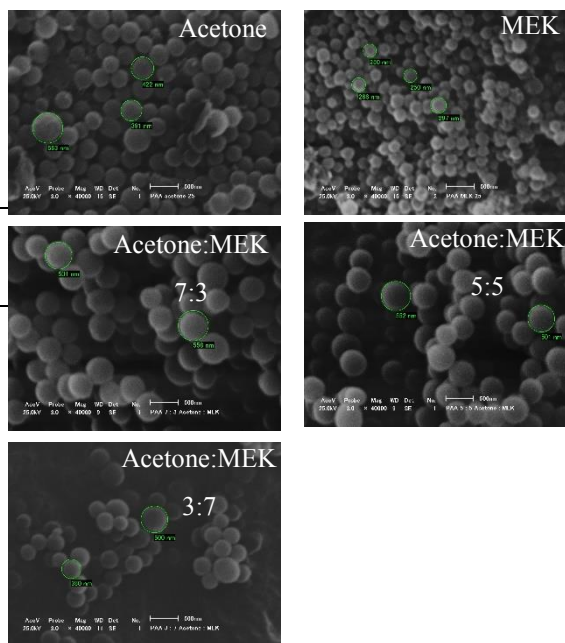


Fig. 1 SEM images of PAA particles .

PAA 粒子は 5 つの溶媒を使用した時に 60%前後の収率で得られた。どれも単分散粒子で、粒子径は MEK から得られたものが最も小さかった。尚、メタノールとエタノールからは粒子が析出しなかった。

溶媒にアセトンを用いて、モノマー濃度 (0.5、1 mmol/50 mL)、超音波照射 (未照射、10 分照射) と攪拌操作 (静置、攪拌)、反応 (静置) 温度 (-18、5、25、40、50°C) と反応 (静置) 時間 (4、24、48 時間) を種々変えて組み合わせて重合を行い、これらの反応条件が PAA 粒子の粒子径と収率に与える影響について詳細に調べた。その結果、次のことが判明した：1) モノマー濃度は粒子径にほとんど影響しないが、濃度を高くすると収率が顕著に向上する；2) 超音波照射と攪拌操作は粒子径にほとんど影響しないが、照射すると収率がいくらか向上する；3) 反応温度を高くすると粒子径はかなり顕著に大きくなり、収率も向上する；4) 反応 (静置) 時間は粒子径にほとんど影響しないが、時間を長くすると収率がかなり顕著に向上する。反応温度を高くすると粒子径が大きくなる理由は、温度が高くなるに従い PAA の溶解度が増して、沈殿する粒子核が大きくなるからだと考えられる。反応溶媒に MEK を用いてもこれらとほぼ同様の結果が得られたが、いずれの条件下で得られた PAA 粒子も、アセトンを使用して得られたもの比べて粒子径がかなり小さかった。これも両溶媒、アセトンと MEK に対する DABA の溶解度の違いによるものであろう。具体的に例示すると、モノマー濃度 1 mmol/50 mL (アセトン) または 0.5 mmol/50 mL (MEK)、超音波照射 10 分、反応 (静置) 時間 24 時間として、反応温度-18、5、25、40、50°C の各温度で重合した際に得られた PAA 粒子の数平均粒子径 D_n /収率は、アセトンを用いた場合でその順に 354/59、428/63、458/65、849/68、1643 nm/67%であり、MEK では 207/50、254/53、285/60、332/70、391 nm/67%であった。

このようにして得られた PAA 粒子を多量のテトラデカン (bp 253°C) に分散させ、48 時間還流してイミド化を試みた。PAA から PI へ変換する際の脱水に基づく重量減少率は 6.0%であるが、還流処理した試料の一例をあげれば、200°C での重量減少率は 0.2%であった。このことは、テトラデカン中での還流によってイミド化が完結したことを示している。この試料の IR スペクトルは、3448 cm^{-1} (COOH)、1778 と 1725 cm^{-1} (イミド C=O)、1348 cm^{-1} (イミド C-N) にカルボキシル基とイミド環に特徴的な吸収を示した。Table 1 の最上段に記載した PAA から得られた PI の窒素下に於ける 5%および 10%重量減少温度および 500°C での重量残存率は、その順に 424°C、471°C、86%で、この微粒子は高い耐熱性を有していた。イミド化する前後の SEM 写真で粒子を比べると、その前後で粒子径や形状に変化はまったく認められなかった。イミド化に用いたテトラデカンが粒子にまったく影響を及ぼしていないことが確認できた。

塩化カルシウムで前処理した数平均粒子径 D_n 458 nm の PI 粒子を、SBF に 1-4 日間浸漬させて得られた微粒子の SEM 写真を Fig. 2 に示す。

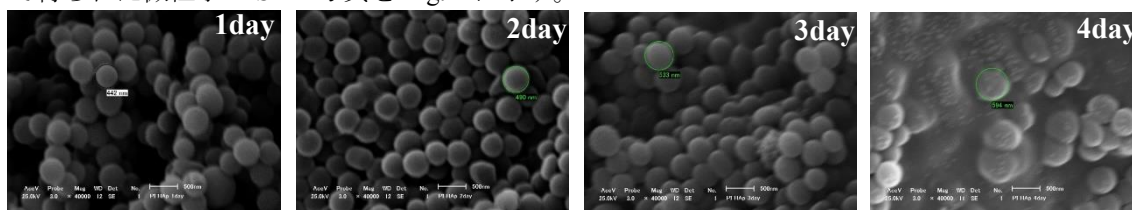


Fig. 2 SEM images of PI particles immersed into SBF.

浸漬前には平滑であった粒子表面に積層物が堆積し、これが経時的に増えていく様子がわかる：3日目までは個々の粒子表面で成長するが、4日目では粒子全体を覆うように粒子間にも堆積していった。この粒子表面をEDX分析し、Ca/P元素の組成比を求めた結果をTable 2に示す。比較のために、前処理していないPI微粒子も同様に浸漬させて、EDX分析した結果も合わせて示す。前処理したものでは1日目、前処理していないものでは3日目までの試料で、HApの理論値である5/3に近かった。このことより、塩化カルシウムを用いた前処理はHApの成長を促進させると考えられる。浸漬時間が長くなるとCa組成が増すことから、HAp上にカルシウムを含め他の元素や化合物が堆積していったものと思う。

Table 2 EDX analysis of immersed PI particles

Day	Untreated		Pretreated	
	Ca	P	Ca	P
1	6.3	3	5.8	3
2	5.8	3	7.1	3
3	6.6	3	8.0	3
4	8.8	3	10.5	3

【まとめ】

・アセトンおよびMEKとその混合溶媒を用いた沈殿重合により、PMDAとDABAから60%前後の収率で、170-1860 nmの単分散な粒子径を有するカルボキシル基含有PAA微粒子を得ることができた。

・これらの反応では次のことが明らかとなった：1) モノマー濃度は粒子径や分散度に影響しないが、濃度を高くすると収率が顕著に向上する；2) 超音波照射しても粒子径や分散度に影響しないが、収率はいくらか向上する；3) 反応温度を高くしても分散度に影響しないが、粒子径はかなり顕著に大きくなり、収率も向上する；4) 反応時間を長くしても粒子径や分散度に影響しないが、収率はかなり顕著に向上する。

・PAA粒子をテトラデカン中で還流することにより、粒子径に影響を与えることなくPI粒子に変換できた。

・塩化カルシウムで前処理したPI粒子をSBFに浸漬させると、1日浸漬させたものでは積層物の元素分析値がHApの理論値であるCa/P=5/3に近い値となった。

【参考文献】

- 1) 浅尾勝哉, 大阪府立産業技術総合研究所報告, **20**, 69 (2006).
- 2) Y. Yoshioka, K. Asao, K. Yamamoto, and H. Tachi, *Polymer*, **48**, 2214 (2007).
- 3) 舘秀樹, 大阪府立産業技術総合研究所報告, **21**, 17 (2007).
- 4) 浅尾勝哉, 高分子論文集, **64**, 50 (2007).
- 5) 小長谷重次, 化学工業, **2008**, 43.
- 6) T. Kokubo, *Biomaterials*, **27**, 2907 (2006).
- 7) M. Hashizume, M. Maeda, and K. Iijima, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **121**, 816 (2013).