

¹東北大・多元研, ²日産化学 ○鈴木正郎¹・笠井 均¹・岡田修司¹・及川英俊¹・仁平貴康²・袋 裕善²・中西八郎¹

一般にポリイミドに関する研究はフィルムに関連するものが大半を占めており、その微粒子に関して詳細に検討された研究報告はほとんどなされていない。本研究では、ポリイミドの前駆体ポリマーであるポリアミック酸 (PAA) のナノ粒子を再沈法により調製し、これを化学的又は熱的にイミド化することによりポリイミドナノ粒子の作製を試みた。

ODA 及び 6FDA を *N*-メチル-2-ピロリジノン (NMP) 中で付加重合反応させ得られた PAA-NMP 溶液を再沈法に基づきシクロヘキサン / 二硫化炭素 (CS₂) 混合溶媒中に注入し、PAA を再沈殿・析出させ目的の前駆体ナノ粒子分散液を得た。続いて PAA ナノ粒子分散液に無水酢酸 / ピリジン混合溶媒を所定量添加し、一定時間攪拌することで化学イミド化処理を施した。一方、熱イミド化は、PAA ナノ粒子分散液をスライドガラス上にスピンコートし、これを 100, 200, 300°C にてそれぞれ 1 時間熱処理することで行った。

球状の PAA ナノ粒子の平均サイズは貧溶媒温度 (T_{poor}) や注入する PAA-NMP 溶液の濃度 (C)、或いは PAA の分子量等の再沈時の条件を種々に変えることによって約 50 - 450 nm の範囲で制御できる事を光散乱測定により確認した。Fig. 1- a), b) はそれぞれ再沈法により調製した PAA ナノ粒子及び化学イミド化処理後のナノ粒子の SEM 像である。化学イミド化処理後もその形態が保持されていることわかる。加えてサイズ及び粒度分布に関しても処理前後でほぼ一致することが解った。また Fig. 2-a), b) に示す通り、熱イミド化処理後においてもナノ粒子の球状の形態は変わらず、サイズにも変化は見られなかった。

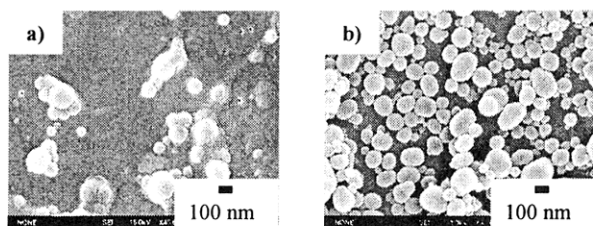


Fig. 1 SEM photographs of a) PAA (Mw 69000) nanoparticles prepared by the reprecipitation method and b) the corresponding PI nanoparticles through chemical imidization. Conditions: poor solvent: Cyclohexane, $C = 1.54$ wt%, $T_{\text{poor}} = 22$ °C.

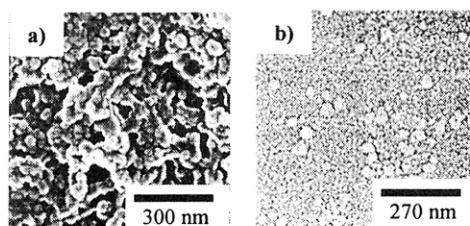


Fig. 2 SEM photographs of a) PAA (Mw 69000) nanoparticles prepared by the reprecipitation method and b) the corresponding PI nanoparticles through thermal imidization. Conditions: poor solvent: CS₂, $C = 0.49$ wt%, $T_{\text{poor}} = 22$ °C.

404

マイクロ波照射を使用した有機ナノ結晶の作製と電気泳動効果を利用したナノ結晶回収プロセスの構築

東北大・多元研○馬場耕一・更科英二・笠井均・岡田修司・及川英俊・中西八郎

一分子とバルク結晶の中間領域にあるナノ結晶は、結晶サイズに特有の光・電子物性の発現が期待される。当研究室において提案された再沈法という溶解度の差を利用して、有機ナノ結晶を分散媒中に析出・分散させる手法により、これまでに π 共役系化合物、イオン性色素等のナノ結晶化に成功し、結晶サイズに依存した特異な光学特性の発現を明らかにしてきた。

今回、再沈法に新たにマイクロ波照射の操作を導入することで、ジアセチレン類である 1,6-di(*N*-carbazolyl)-2,4-hexadiyne (DCHD)

のナノ結晶の作製時間の短縮、サイズ単分散性の向上、および形態制御を目的とした。また有機ナノ結晶を分散媒中から回収する手段として、有機ナノ結晶が表面電位を有することに着目し、電気泳動効果を利用して、電極上に吸着させ、続いて超音波照射により分散媒中に再分散させる吸着・脱着のプロセスが有効であることを Tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq) のサイズ 20 μm 程度のファイバー状ナノ結晶を用いて行ったので、同時に報告する。

従来の再沈法を用いると、固相重合可能なファイバー状 DCHD ナノ結晶を作製するのに、再沈後、水温 60 °C の下で約一時間の静置を要するが、わずか 35 秒という短時間のマイクロ波照射を、再沈直後に行うことで、同じ形状・サイズの DCHD ナノ結晶を作製することに成功した。再沈時のアセトン溶液の濃度、および水・アセトンの量比等が結晶のサイズ、形態等に影響を与えていると推測しており現在、系統的に検討中である。

一方、ナノ結晶回収のモデル実験では、電圧を印加するために ITO 電極板二枚を間隔 2 mm で平行に石英セルに挿入した。電気泳動に使用する印加電圧は 10³ V/cm のオーダーで変化させた。電極へのナノ結晶の吸着状態は、吸収スペクトルの変化を追跡することにより行った。Fig. 1 は電圧 5000 V/cm を 3 分間印加してナノ結晶を電極上に吸着させた後、電極板に超音波 (120 W) を 10 秒程照射し、ナノ結晶をシクロヘキサン媒体中に再分散させた場合の吸収スペクトル変化を示した。その結果、ナノ結晶の電圧印加による電極上への吸着と超音波照射による再分散が再現良く起こることが確認された。マイクロ波照射による有機ナノ結晶の作製法の確立と、電気泳動効果 / 超音波照射による回収プロセスは「再沈法」の装置化の基盤技術として重要な意味を持つと考えられる。

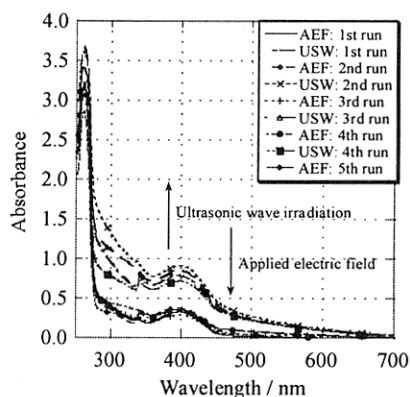


Fig. 1 UV-VIS absorption spectra changes of Alq fibrous nanocrystals with the applied DC electric fields (AEF, 5000 V/cm, 180 sec), and with the subsequent ultrasonic wave irradiation (USW, 10 sec at 120 W).