

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-98573

(P2015-98573A)

(43) 公開日 平成27年5月28日(2015.5.28)

(51) Int.Cl.
C08G 73/10 (2006.01)F1
C08G 73/10テーマコード(参考)
4J043

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2014-88964 (P2014-88964)
 (22) 出願日 平成26年4月23日 (2014.4.23)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-216897 (P2013-216897)
 (32) 優先日 平成25年10月18日 (2013.10.18)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

特許法第30条第2項適用申請有り (1) 平成25年10月24日 株式会社KRI主催のクライアントカンファレンスポスターセッションに発表 (2) 平成26年1月29日 nano tech実行委員会主催のnano tech 2014 第13回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議に発表

(71) 出願人 591167430
株式会社KRI
京都府京都市下京区中堂寺南町134番地
 (71) 出願人 504147243
国立大学法人 岡山大学
岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号
 (72) 発明者 荘所 大策
京都市下京区中堂寺南町134番地 株式会社KRI内
 (72) 発明者 佐藤 正洋
京都市下京区中堂寺南町134番地 株式会社KRI内
 (72) 発明者 杉森 秀一
京都市下京区中堂寺南町134番地 株式会社KRI内

最終頁に続く

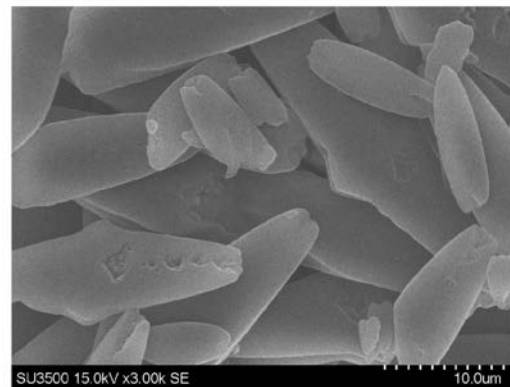
(54) 【発明の名称】 高結晶ポリイミド微粒子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 形態や粒子サイズはもちろん、結晶性および結晶の配向性の制御されたポリイミド微粒子を提供する。

【解決手段】 芳香族テトラカルボン酸の水溶液と芳香族ジアミンの水溶液または水系の溶液を混合して得られるモノマー塩結晶を、常圧下、固相重合させることにより製造されるポリイミド粒子は、高い結晶性の板状結晶である高結晶性ポリイミド微粒子である。そして、高結晶性ポリイミド微粒子をする原料としては、ピロメリット酸およびp-フェニレンジアミンが好適である。

【選択図】 図1

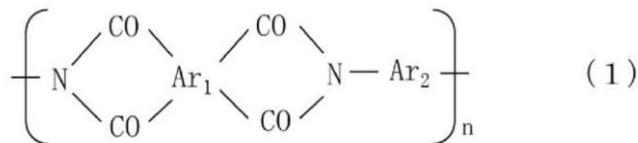


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)で示されるポリイミドであって、高い結晶性の板状結晶であることを特徴とする高結晶性ポリイミド微粒子。

【化 1】



10

Ar₁ : 少なくとも1つの芳香環を含む4価の芳香族基

Ar₂ : 2価の芳香族基

【請求項 2】

前記板状結晶の厚みが0.05 μm以上20 μm以下、平面上の最も長い直線の長さが1 μm以上100 μm以下であることを特徴とする請求項1に記載の高結晶性ポリイミド微粒子

【請求項 3】

前記板状結晶の厚み方向にポリイミドの分子鎖が配向した請求項1又は請求項2に記載の高結晶性ポリイミド微粒子。

20

【請求項 4】

前記板状結晶が傾斜した状態で重なった集合体であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の高結晶性ポリイミド微粒子

【請求項 5】

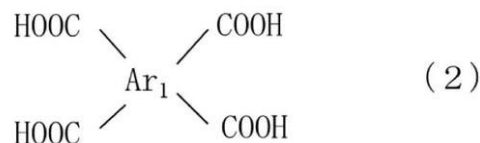
前記ポリイミドが、ポリ(p-フェニレンピロメリットイミド)であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の高結晶性ポリイミド微粒子。

【請求項 6】

下記式(2)の芳香族テトラカルボン酸の水溶液または水系の溶液および下記式(3)の芳香族ジアミンの水溶液または水系の溶液を混合して得られるモノマー塩結晶を、常圧下、固相重合させることを特徴とする高結晶性ポリイミド微粒子の製造方法。

30

【化 2】



Ar₁ : 少なくとも1つの芳香環を含む4価の芳香族基

40

【化 3】



Ar₂ : 2価の芳香族基

【請求項 7】

前記式(2)の芳香族テトラカルボン酸が、ピロメリット酸であり、前記式(3)の芳香族ジアミンが、p-フェニレンジアミンであることを特徴とする請求項6記載の高結晶性ポリイミド微粒子の製造方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高結晶ポリイミド微粒子およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリイミドを微粒子化した材料は、ポリイミドのその優れた耐熱性、耐摩耗性、耐薬品、電気絶縁性、機械的特性等の特性と、その形状とを組み合わせることにより、画像形成用の粉末トナーの添加剤や、スクリーン印刷性を向上させる添加剤、炭素質微粒子の前駆体等、様々な用途で利用されている。

10

【0003】

一方、近年、非線形光学材料、導電材料、熱伝導材料等の高機能化を指向した高分子結晶に関する研究が行われており、ポリイミド微粒子においても、さらなる利用範囲を拡大する上で、より高度な結晶性、高次構造の制御が求められている。

【0004】

ここで、これら、ポリイミド微粒子を製造する方法としては、これまでいくつかの方法が提案されており、例えば、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとをジメチルホルムアミド等の溶媒中で反応させ、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のワニスを調製した後、このワニスからポリアミド酸微粒子を沈澱法により調製し、その後該ポリアミド酸微粒子をイミド化することにより粒子形状や粒度分布の制御されたポリイミド微粒子を製造する方法が提案されている（特許文献1）。

20

【0005】

また、良溶媒中に溶解したポリアミド酸溶液を調製後、該ポリアミド酸溶液を加圧下100～400の温度で加熱処理を行い、イミド化させることで溶媒中に高い結晶性を有するポリイミド微粒子を沈殿させる方法も提案されている（特許文献2）。

【0006】

また、他の先行技術としては、高重合度のポリイミドに変換しうるポリイミド前駆体よりなる微粒子、および該ポリイミド前駆体微粒子の製造方法として、生成するポリイミド前駆体の貧溶媒中で、芳香族ジアミンと3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸を混合して、全芳香族ポリイミド前駆体微粒子を得る方法が提案されている（特許文献3）。

30

【0007】

更に、他の先行技術としては、ピロメリット酸無水物とp-フェニレンジアミンとを、該モノマーは溶解し、オリゴマーは溶解しないような流動パラフィン等の溶媒中で、高温下反応させ、高い結晶性のポリイミド微粒子を調製する方法が提案されている（非特許文献1）。

【0008】

このように、従来技術としてポリイミド微粒子、及びそれらの製造技術に関する種々の提案がなされているが、従来法で得られるポリイミド微粒子の形状は、球状のものが大半である他、そのほとんどが形態、結晶性、結晶配向性といった高次構造の制御が困難である。また、一部、非特許文献1のように高次構造の制御を達成されている例はあるものの、完全に単一の形態のみを調製するに至っておらず、実用性は乏しい。加えて、従来法では、その製造過程で有機溶媒が多量に利用されており、環境負荷も大きい。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特許公開2000-248063

【特許文献2】特許公開H07-33875

【特許文献3】特許公開H11-140185

50

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】Kunio Kimura et al. *Macromolecules*, 36, 6292-6294 (2003)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は上記従来課題を解決するためになされたものであり、その第一の目的は、形態や粒子サイズはもちろん、結晶性および結晶の配向性の制御されたポリイミド微粒子を提供することである。また、第二の目的として、該ポリイミド微粒子の調製において、水または水系の溶媒を使用することで、安価且つ環境への負荷の小さな製造方法を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、形態やサイズ、またその結晶性や結晶配向性を制御されたポリイミド微粒子を開発すべく、鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0013】

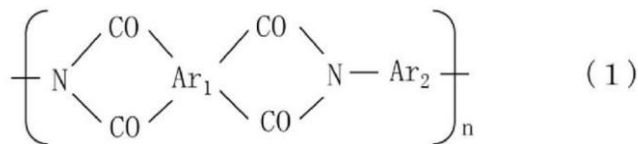
即ち、本発明は、以下の構成からなることを特徴とする。

【0014】

〔1〕 下記式(1)で示されるポリイミドであって、高い結晶性の板状結晶であることを特徴とする高結晶性ポリイミド微粒子。

20

【化1】



Ar₁ : 少なくとも1つの芳香環を含む4価の芳香族基

Ar₂ : 2価の芳香族基

30

〔2〕 前記板状結晶の厚みが0.05 μm以上20 μm以下、平面上の最も長い直線の長さが1 μm以上100 μm以下であることを特徴とする前記〔1〕に記載の高結晶性ポリイミド微粒子

〔3〕 前記板状結晶の厚み方向にポリイミドの分子鎖が配向した前記〔1〕又は前記〔2〕に記載の高結晶性ポリイミド微粒子。

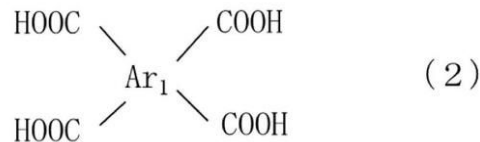
〔4〕 前記板状結晶が傾斜した状態で重なった集合体であることを特徴とする前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の高結晶性ポリイミド微粒子

〔5〕 前記ポリイミドが、ポリ(p-フェニレンピロメリットイミド)であることを特徴とする前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の高結晶性ポリイミド微粒子。

〔6〕 下記式(2)の芳香族テトラカルボン酸の水溶液または水系の溶液および下記式(3)の芳香族ジアミンの水溶液または水系の溶液を混合して得られるモノマー塩結晶を、常圧下、固相重合させることを特徴とする高結晶性ポリイミド微粒子の製造方法。

40

【化 2】



Ar₁ : 少なくとも1つの芳香環を含む4価の芳香族基

【化 3】



Ar₂ : 2価の芳香族基

〔 7 〕 前記式 (2) の芳香族テトラカルボン酸が、ピロメリット酸であり、前記式 (3) の芳香族ジアミンが、p - フェニレンジアミンであることを特徴とする前記〔 6 〕に記載の高結晶性ポリイミド微粒子の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

本発明により得られるポリイミド微粒子は、結晶性が非常に高いため、高い力学強度やガスバリア性、熱伝導性等の性能を有することが期待される。特に、該板状結晶は、結晶性が高いだけでなく、ポリイミドの分子鎖が板状結晶の厚み方向に配向してなるため、熱伝導性がこの分子鎖方向、つまり板状結晶の厚み方向に高い特徴を有しており、既存の熱伝導性フィラーでは達成しがたい熱伝導性異方性を有することが期待される。また、板状結晶や該板状結晶が集合した板状結晶集合体（以下、総称して「板状結晶」という場合がある。）であることにより、射出成型等の成形体中で流動方向に選択的に配向することが可能なため、樹脂中に混ぜた際のフィラーは、より効果的に上記特性を発現することが期待される。

【 0 0 1 6 】

また、該板状結晶の配向方向と結晶性、および形態的特徴から、炭素材料前駆体として用いた場合、これまでは困難であった配向構造を有するグラファイトシートの製造、つまりシートの厚み方向にグラファイト構造が発達したグラファイトシートの製造が可能となる。また、ポリイミド微粒子製造において、溶媒として水または水系の溶媒が利用されることから、ポリイミド微粒子製造にかかるコストおよび環境負荷を大幅に低減可能である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 7 】

【図 1】製造例 1 で得られたモノマー塩結晶の電子顕微鏡観察結果

【図 2】製造例 2 で得られたモノマー塩結晶の電子顕微鏡観察結果

【図 3】製造例 3 で得られたモノマー塩結晶の電子顕微鏡観察結果

【図 4】製造例 3 で得られたモノマー塩結晶の電子顕微鏡観察結果（拡大）

【図 5】製造例 4 で得られたモノマー塩結晶の電子顕微鏡観察結果

【図 6】実施例 1 で得られたポリイミド結晶の電子顕微鏡観察結果

【図 7】実施例 1 で得られたポリイミド結晶の粉末 X 線回折測定結果

【図 8】実施例 1 で得られたポリイミド結晶薄片の透過型電子顕微鏡観察結果とその電子線回折像

【図 9】実施例 2 で得られたポリイミド結晶の電子顕微鏡観察結果

【図 10】実施例 2 で得られたポリイミド結晶の粉末 X 線回折測定結果

【図 11】実施例 3 で得られたポリイミド結晶の電子顕微鏡観察結果

10

20

30

40

50

【図 1 2】実施例 3 で得られたポリイミド結晶の電子顕微鏡観察結果（拡大）

【図 1 3】実施例 4 で得られたポリイミド結晶の電子顕微鏡観察結果

【図 1 4】実施例 4 で得られたポリイミド結晶の粉末 X 線回折測定結果

【発明を実施するための形態】

【0018】

ポリイミド微粒子

本発明により得られるポリイミド微粒子は、板状結晶およびその板状結晶の集合体である。板状結晶の面方向の長さ（L）は、1～100 μm であり、厚み（D）は0.05～20 μm であり、板状結晶の集合体である場合は、一辺の大きさが通常50～1000 μm 程度である。また、該ポリイミド微粒子は、X線回折測定において非晶性のピークがほとんどみられないことを特徴とする高結晶性ポリイミド微粒子である。また、該ポリイミド微粒子は、前記厚み方向にポリイミドの分子鎖が配向して並んでいる高結晶性ポリイミド微粒子である。尚、ポリイミドの分子鎖が厚み方向に並んでいるということは、得られた高結晶性ポリイミド微粒子の特定の面の超薄切片を切り出し、電子線回折像を撮り、解析することにより確認可能である他、特定の方向に配列した板状結晶の面方向に対し、平行および垂直な方向からのX線回折測定を行うことで確認可能である。また、板状結晶の集合体は、板状のポリイミド微粒子が傾斜して積層することで、形成されていることを特徴とする。

10

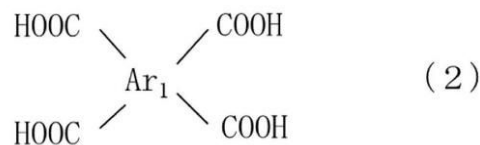
【0019】

ポリイミド微粒子の製造方法

20

本発明の製造方法は、下記式（2）および（3）で表される芳香族テトラカルボン酸と芳香族ジアミンの水溶液または水系の溶液を混合して得られるモノマー塩結晶を、常圧下、固相重合させることを特徴とするポリイミド結晶の製造方法であって、

【化 2】



Ar₁：少なくとも1つの芳香環を含む4価の芳香族基

30

【化 3】



Ar₂：2価の芳香族基

（a）等当量の芳香族テトラカルボン酸と芳香族ジアミンとから、水中または水系の溶媒中でモノマー塩を生成、結晶化させることによりポリイミド前駆体を調製、分離する第一工程、及び

40

（b）得られたポリイミド前駆体を常圧下、固相重合する第二工程、を含むことを特徴とする。

【0020】

第一工程

芳香族テトラカルボン酸は、水溶性もしくは水系溶媒に可溶であれば特に制限されず、一般的なものが利用できる。例えば、ピロメリット酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸などが挙げられる。これらは、1種

50

または2種以上を用いることができる。本発明では、生成するモノマー塩の結晶性の観点より、特にピロメリット酸が好ましく、芳香族テトラカルボン酸としては1種に限定することが好ましい。

【0021】

芳香族ジアミンは、水溶性もしくは水系溶媒に可溶であれば特に制限されず、一般的なものが利用できる。例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4-4'-ジアミノジフェニルエーテル、4-4'-ジアミノジフェニルメタン、4-4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4-4'-ジアミノジフェニルスルホン、4-4'-ジアミノジフェニルエーテル、4-4'-ジアミノベンゾフェノン等が挙げられる。これらは、単独または二種以上の混合物で用いることができる。本発明では、生成するモノマー塩の結晶性の観点より、p-フェニレンジアミンが好ましく、芳香族ジアミンとしては1種に限定することが好ましい。

10

【0022】

水系溶媒は、水と水溶性の溶媒からなる溶液であれば特に限定されず、水溶性の溶媒については一般的なものが利用できる。例えば、メタノール、エタノールなどのアルコール類、ジエチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、N-メチルピロリドンなどのピロリドン系溶媒、アセトンなどのケトン系溶媒が挙げられる。これらは、単独または二種以上の混合物で用いることができる。また、水と水溶性溶媒の混合比は水が0.1~99.9wt%であり、環境負荷低減の観点からは、好ましくは20~99.9wt%、より好ましくは50~99.9wt%である。

20

【0023】

芳香族テトラカルボン酸と芳香族ジアミンの水溶液もしくは水系の溶液から、ポリイミド前駆体であるモノマー塩を生成する条件は、所定のポリイミド前駆体が生成される限りどのような条件・態様であっても良いが、最終的に得られるポリイミド微粒子の形態、サイズは、本モノマー塩の形態、サイズで決定されるため、目的に応じ、適宜条件、手法を調整する必要がある。

【0024】

モノマー塩を調整する手法としては、例えば、芳香族テトラカルボン酸の水溶液へ、芳香族ジアミンを固体で添加、溶解し、モノマー塩結晶を得る方法、また芳香族テトラカルボン酸の水溶液と芳香族ジアミンの水溶液を混合し、モノマー塩結晶を得る方法などが挙げられるが、この限りでない。

30

【0025】

モノマー塩の形態、サイズを制御する上では、特に芳香族テトラカルボン酸、芳香族ジアミン等の原料水溶液の混合方法や混合する際の濃度が重要なファクターであり、原料濃度が高いほど、また原料を混合する速度が早いほど、得られるモノマー塩結晶のサイズは大きくなる。例えば、芳香族テトラカルボン酸の水溶液または水系の溶液と芳香族ジアミンの水溶液または水系の溶液を混合する方法において、原料濃度が30mmol/L以上の濃度においては、生成するモノマー塩の板状結晶が集合した大きなモノマー塩結晶を形成する一方、30mmol/L未満の濃度においては、単一の板状結晶が得られる。また、芳香族テトラカルボン酸の水溶液中へ強撹拌下、等当量の芳香族ジアミンが溶解した水溶液を全量、一度に添加、混合し、モノマー塩を得た場合は、厚みが1~10μmで、且つ結晶の面内方向に50~1000μm程度の大きなモノマー塩結晶が得られる一方、芳香族テトラカルボン酸の水溶液へ撹拌下、等当量の芳香族ジアミンが溶解した水溶液をゆっくりと滴下、混合を行った場合には、厚みが0.1~3μmで、且つ結晶の面内方向に3~10μm程度の小さなモノマー塩結晶得られる。

40

【0026】

得られたモノマー塩結晶を濾過および遠心分離等の分離方法により液中から回収し、その後、乾燥を行う事で、ポリイミド前駆体得られる。この際、乾燥温度は表面に付着した水や水系溶媒による再溶解や、重合の進行を阻止する上で、20~170℃、好ましくは、30~140℃、より好ましくは50~100℃の乾燥条件にて乾燥することが好ま

50

しい。

【0027】

第二工程

第二工程では、第一工程で得られたポリイミド前駆体の固相重合を行う。本発明における固相重合は、ポリイミド前駆体からそのまま形態変化を伴うことなく、高結晶性のポリイミド微粒子が得られる限りは特に制限されないが、本発明では、生産性の観点より常圧下、200 ~ 400 まで適宜加熱を行うことにより重合を実施することが好ましい。

【0028】

上記方法は、例えばポリイミド前駆体をガラス容器中に入れ、不活性ガスの流通下、通常200 ~ 250、好ましくは210 ~ 230 程度の温度で2時間程度加熱脱水後、240 ~ 400 の間で適宜昇温し、イミド化処理を実施すれば良い。この加熱により、水が発生するため、第二工程では水を反応系外に除去しながら反応を実施することが好ましい。

【0029】

本発明では、上記の方法を用いることによって、板状のモノマー塩結晶を調製することができ、それをポリイミド前駆体として固相重合することによって、粒子の形態の変化を抑制し、モノマー塩の形態的特徴を維持したまま、高い結晶性を有する板状のポリイミド結晶微粒子が得られる。また、本発明では、ポリイミド前駆体を生成する条件を制御することにより、結晶形態、サイズの異なるポリイミド結晶微粒子が得ることが可能である。具体的には、本発明により得られるポリイミド結晶微粒子のサイズは、独立した板状結晶の場合、面方向の長さ(L)が、1 ~ 100 μm であり、厚み(D)が0.05 ~ 20 μm であり、プレート状の集合体である場合は、一辺の大きさが通常50 ~ 1000 μm 程度である。

【実施例】

【0030】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

【0031】

[製造例1]

3.4 mmolのピロメリット酸(以下PMA)を溶解した水溶液150g中へ、等当量のパラフェニレンジアミン(以下PPDA)を溶解した水溶液100gを攪拌下、一気に添加、混合したところ、該水溶液中へ白色の沈殿が生じた。本スラリーを濾過し、白色の結晶を回収したところ、その収率は94.7 wt%であった。得られた白色結晶のFT-IR測定結果からは、2500 ~ 3500 cm^{-1} にかけてブロードな塩由来の特性吸収体が観測され、PMAとPPDAからなるモノマー塩(以下PMA-PPDA-1)であることが確認された。また、得られた白色結晶の走査型電子顕微鏡観察結果より、長さ20 ~ 40 μm 、中心の幅が5 ~ 7 μm 、厚み0.5 ~ 2 μm の先細りした板状の結晶であることが確認された(図1)。

【0032】

[製造例2]

3.4 mmolのPMAを溶解した水溶液150g中へ、等当量のPPDAを溶解した水溶液100gを攪拌下、滴下速度10 ml/minで滴下した他は、製造例1と同様の方法にて白色結晶を得た。得られた白色結晶は製造例1と同様にFT-IR測定結果より、PMAとPPDAからなるモノマー塩(以下PMA-PPDA-2)であることが確認された。また、得られた白色結晶の走査型電子顕微鏡観察結果より、幅2 ~ 10 μm 、長さ2 ~ 10 μm 、厚み0.3 ~ 2 μm の菱形の板状結晶であることが確認された(図2)

【0033】

[製造例3]

3.4 mmolのPMAを溶解した水溶液150g中へ、等当量のPPDAを溶解した水溶液100gを攪拌下、一気に添加、混合した他は製造例1と同様の方法にて白色結晶を

得た。得られた白色結晶は製造例 1 と同様に FT - IR 測定結果より、PMA と PPD A からなるモノマー塩（以下 PMA - PPD A - 3 ）であることが確認された。また、得られた白色結晶の走査型電子顕微鏡観察結果より、板状結晶が集合した中心の幅 20 ~ 50 μm 、長さ 130 ~ 300 μm 、厚み 1 ~ 10 μm の先細りした板状結晶の結晶であることが確認され（図 3）、そのプレート表面を拡大し、観察を行ったところ、板状結晶が傾斜して積層した集合体であることが確認された（図 4）。

【0034】

[製造例 4]

80 に加温した 3.9 mmol の PMA を溶解した水溶液 100 g 中へ、等当量の 4 - 4' - ジアミノジフェニルエーテル（以下 ODA ）を溶解したエタノール 40 g を添加、混合した後、室温にて一晩静置したところ、白色の結晶が多量に析出した。本結晶を含む溶液を濾過し、白色の結晶を回収したところ、その収率は 92.8 wt % であった。得られた白色結晶の FT - IR 測定結果からは、2500 ~ 3500 cm^{-1} にかけてブロードな塩由来の特性吸収体が観測され、PMA と ODA からなるモノマー塩（以下 PMA - ODA - 1 ）であることが確認された。また、得られた白色結晶の走査型電子顕微鏡観察結果より、長さ 20 ~ 100 μm 、幅が 5 ~ 30 μm 、厚み 0.5 ~ 3 μm の板状結晶であることが確認された（図 5）。

【0035】

[実施例 1]

製造例 1 にて得られた PMA - PPD A - 1 を、220 で 2 h 反応を行った後、400 まで順次昇温を行うことで、茶色の結晶を得た。得られた結晶の FT - IR 測定を実施したところ 1780 cm^{-1} および 1720 cm^{-1} にイミド基の特性吸収体が観測され、ポリイミドであることが確認された。本ポリイミド結晶を走査型電子顕微鏡にて観察を行ったところ、中心の幅 5 ~ 7 μm 、長さ 20 ~ 40 μm 、厚み 0.5 ~ 2 μm の先細りした板状の結晶であり、製造例 1 の PMA - PPD A - 1 と同様の形態であることが確認された（図 6）。また、本結晶の粉末 X 線回折測定を行ったところ、非晶由来のハローは検出されず、非常に高い結晶性を示すことが分かった（図 7）。また、得られた板状結晶の厚み方向の薄片を集束イオン加工装置により切り出し、透過型電子線回折測定を行った結果から、本板状結晶の厚み方向にポリイミド分子が高度に配向していることが確認された（図 8）。

【0036】

[実施例 2]

製造例 2 にて得られた PMA - PPD A - 2 を用いた他、実施例 1 と同様の方法にて茶色の結晶を得た。得られた結晶の FT - IR 測定を実施したところ 1780 cm^{-1} および 1720 cm^{-1} にイミド基の特性吸収体が観測され、ポリイミドであることが確認された。本ポリイミド結晶は、幅 2 ~ 10 μm 、長さ方向 2 ~ 10 μm 、厚み 0.3 ~ 2 μm の菱形の板状結晶であり、製造例 2 の PMA - PPD A - 2 と同様の形態であることが確認された（図 9）。また、本結晶の粉末 X 線回折測定を行ったところ、非晶由来のハローは検出されず、非常に高い結晶性を示すことが分かった（図 10）。

【0037】

[実施例 3]

製造例 3 にて得られた PMA - PPD A - 3 を用いた他、実施例 1 と同様の方法にて茶色の結晶を得た。得られた結晶の FT - IR 測定を実施したところ 1780 cm^{-1} および 1720 cm^{-1} にイミド基の特性吸収体が観測され、ポリイミドであることが確認された。本ポリイミド結晶は、板状結晶が集合した中心の幅 20 ~ 50 μm 、長さ 130 ~ 300 μm 、厚み 1 ~ 10 μm の先細りした板状結晶の結晶であることが確認された（図 11）他、そのプレート表面を拡大し、観察を行ったところ、板状結晶が傾斜して積層した集合体であることが確認され（図 12）、製造例 3 の PMA - PPD A - 3 と同様の形態であることが確認された。また、本結晶の粉末 X 線回折測定を行ったところ、非晶由来のハローは検出されず、非常に高い結晶性を示すことが分かった。

【 0 0 3 8 】

【実施例 4】

製造例 4 にて得られた PMA - ODA - 1 を、180 で 1 h 反応を行った後、320 へ昇温し、2 時間重合を行うことで、茶色の結晶を得た。得られた結晶の FT - IR 測定を実施したところ 1780 cm⁻¹ および 1720 cm⁻¹ にイミド基の特性吸収体が観測され、ポリイミドであることが確認された。本ポリイミド結晶を走査型電子顕微鏡にて観察を行ったところ、幅 5 ~ 30 μm、長さ 20 ~ 100 μm、厚み 0.5 ~ 3 μm の板状結晶であり、製造例 4 の PMA - ODA - 1 と同様の形態であることが確認された (図 1 3)。また、本結晶の粉末 X 線回折測定を行ったところ、非晶由来のハローは検出されず、非常に高い結晶性を示すことが分かった (図 1 4)。

10

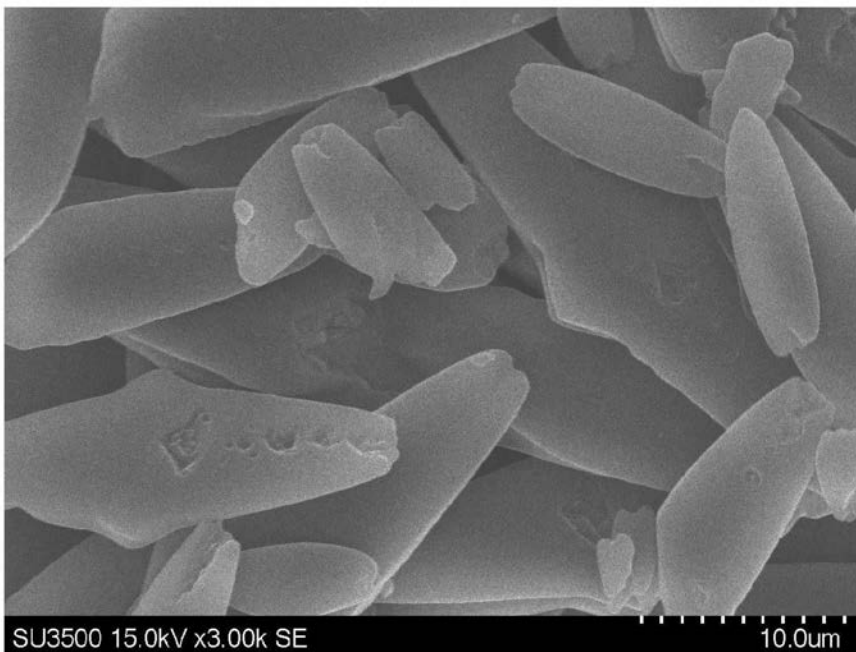
【産業上の利用可能性】

【 0 0 3 9 】

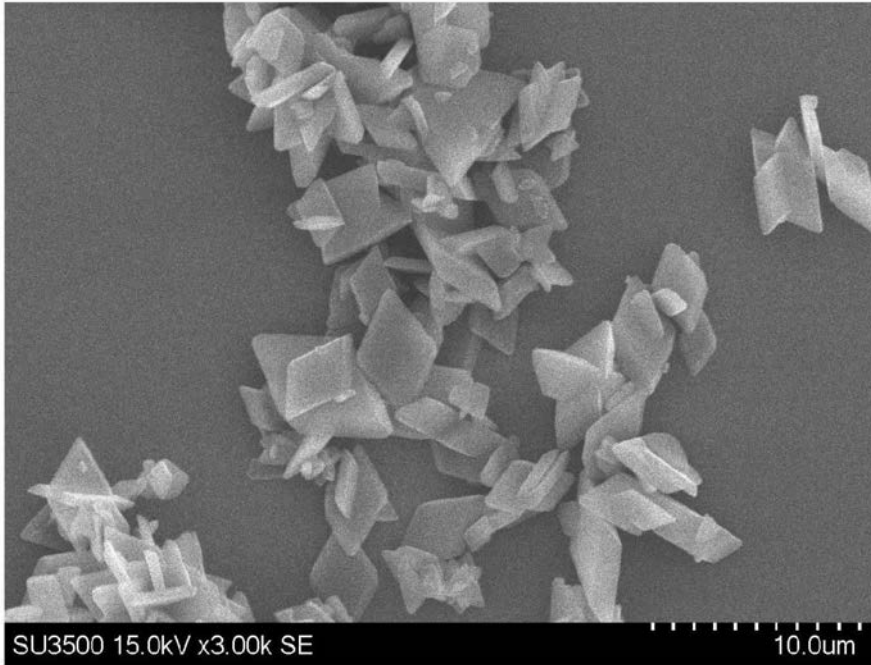
本発明により得られるポリイミド微粒子は、その高い結晶性により、力学強度を向上させるためのフィラーとしての利用ができるほか、その形態的な特徴により、ガスバリア性等を向上させるフィラーや、熱伝導フィラーとしての応用が期待できる。また、その結晶性、分子鎖の配向性、板状結晶というその形態的特徴により、炭素材料前駆体として用いた場合、これまでは困難であった配向構造を有するグラファイトシートの製造が可能となる。

20

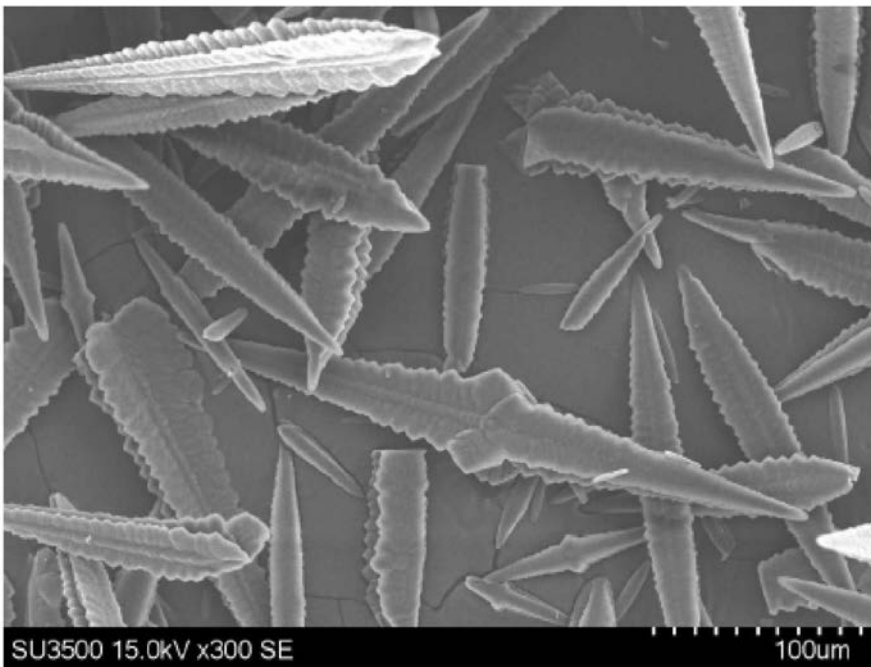
【 図 1 】



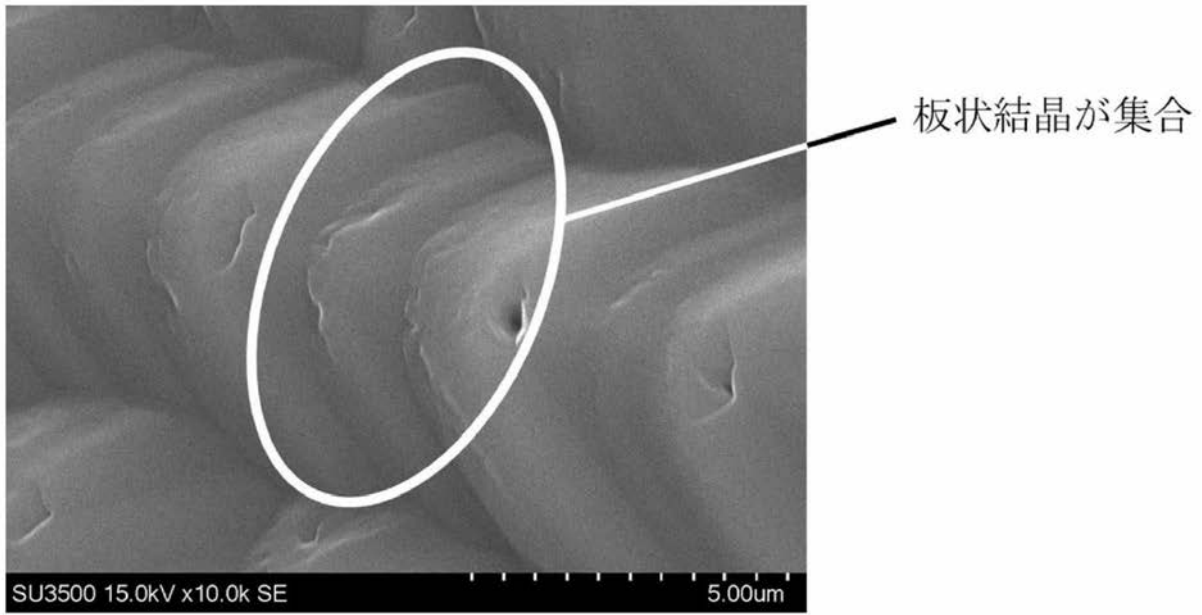
【 図 2 】



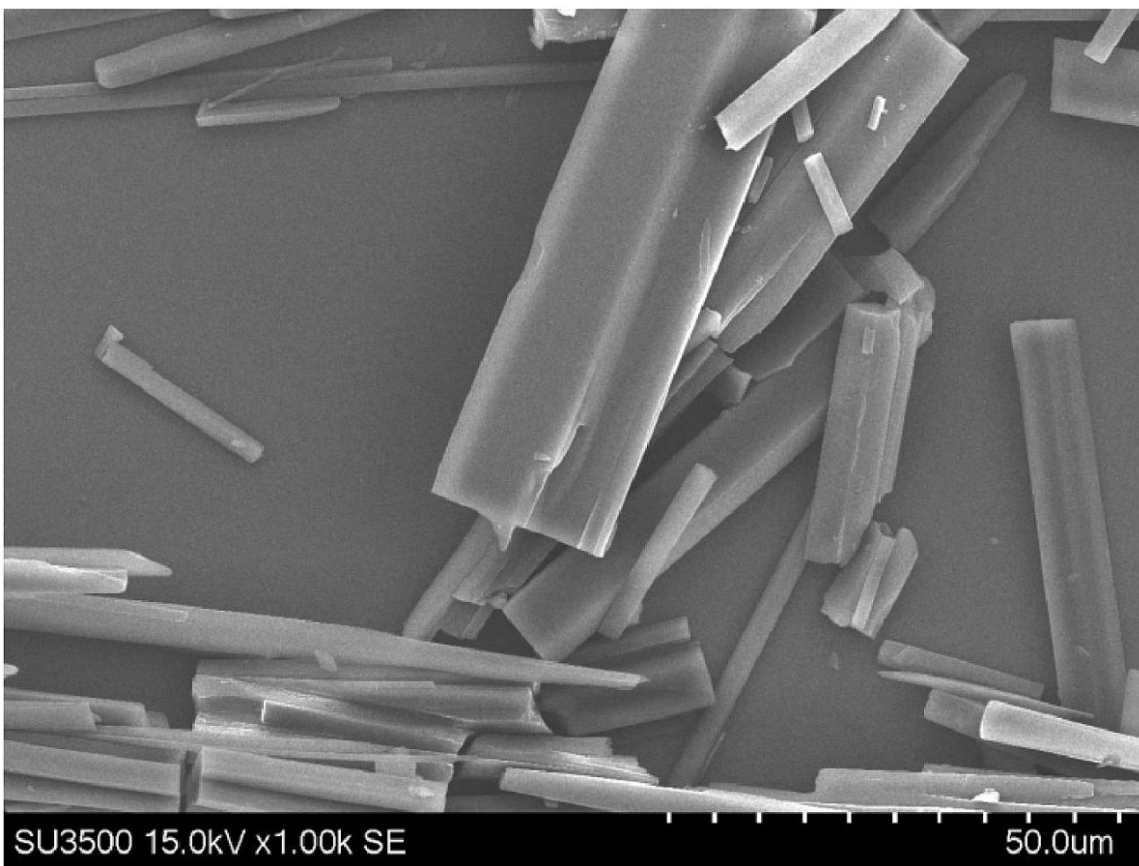
【 図 3 】



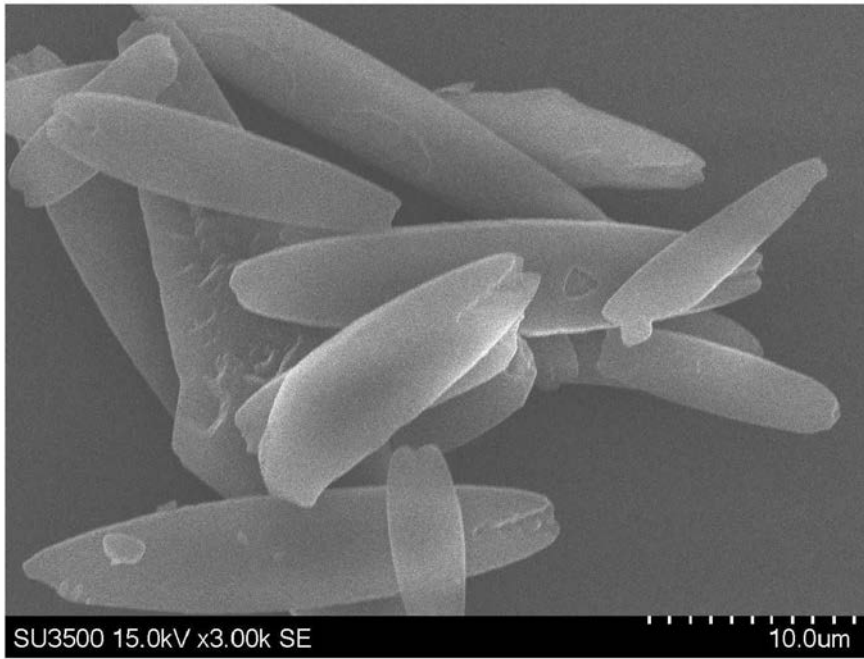
【 図 4 】



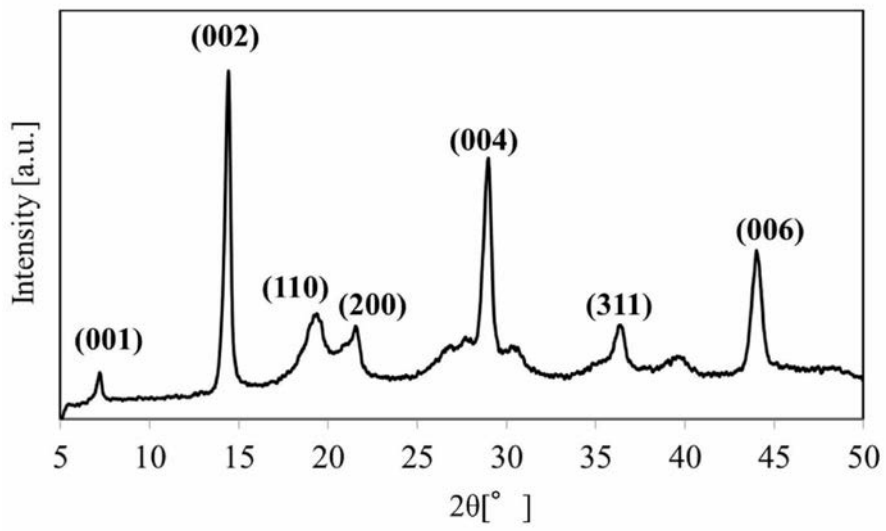
【 図 5 】



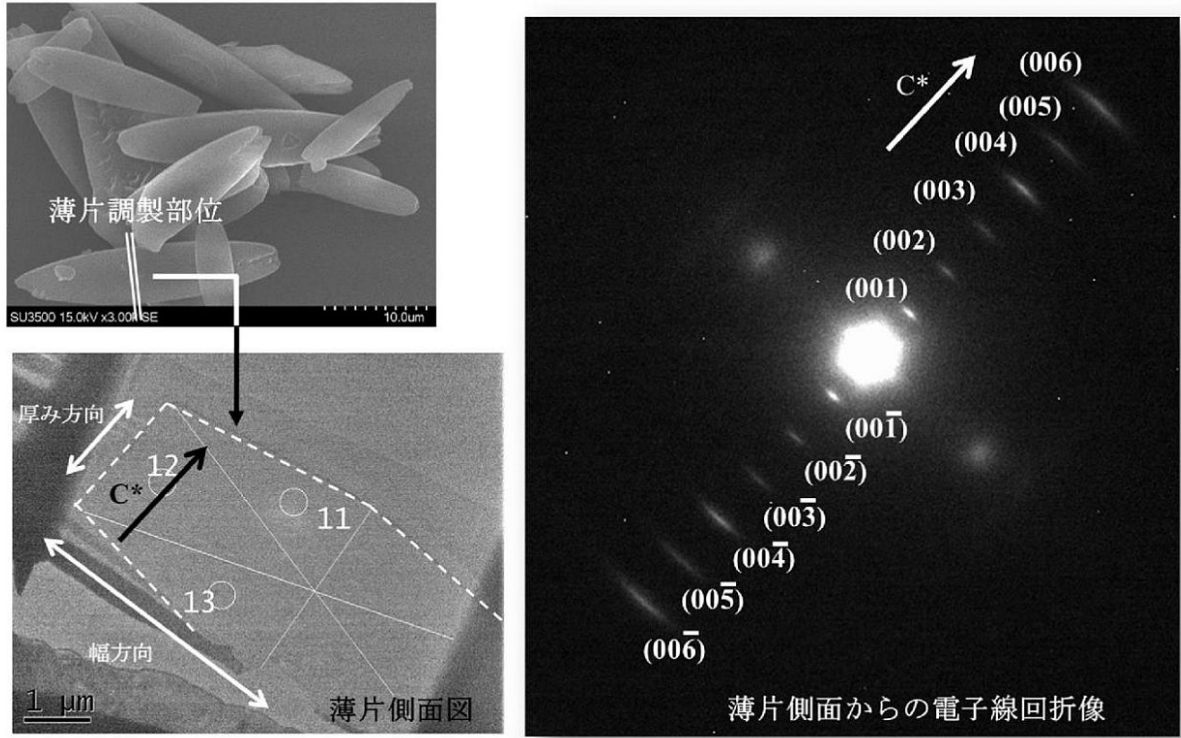
【 図 6 】



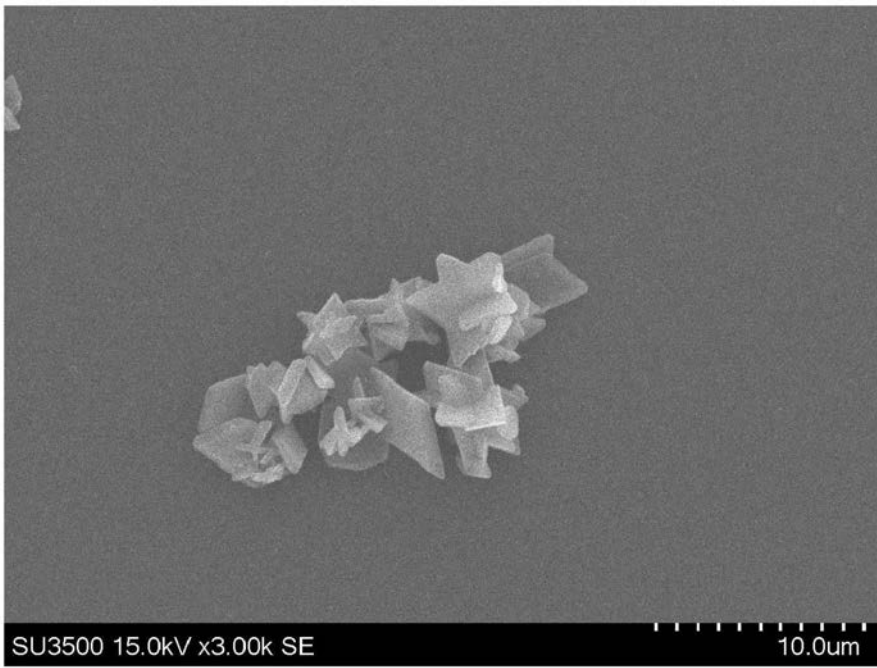
【 図 7 】



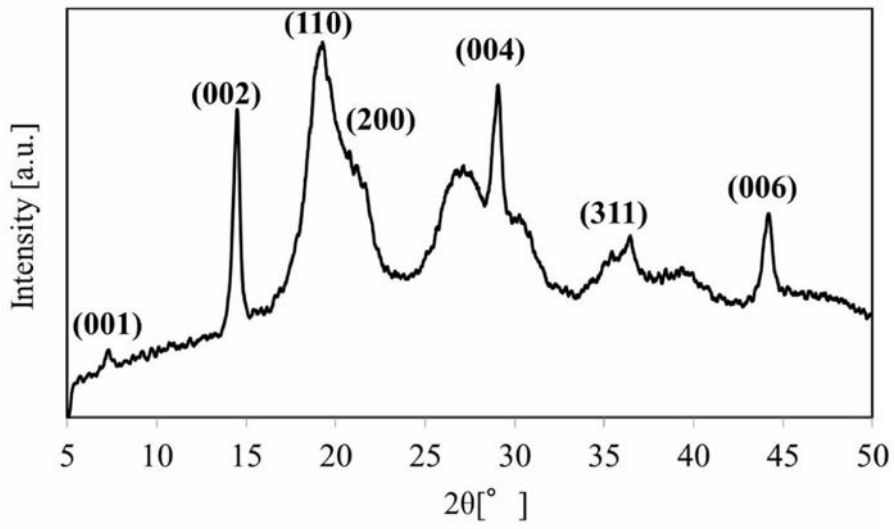
【 図 8 】



【 図 9 】



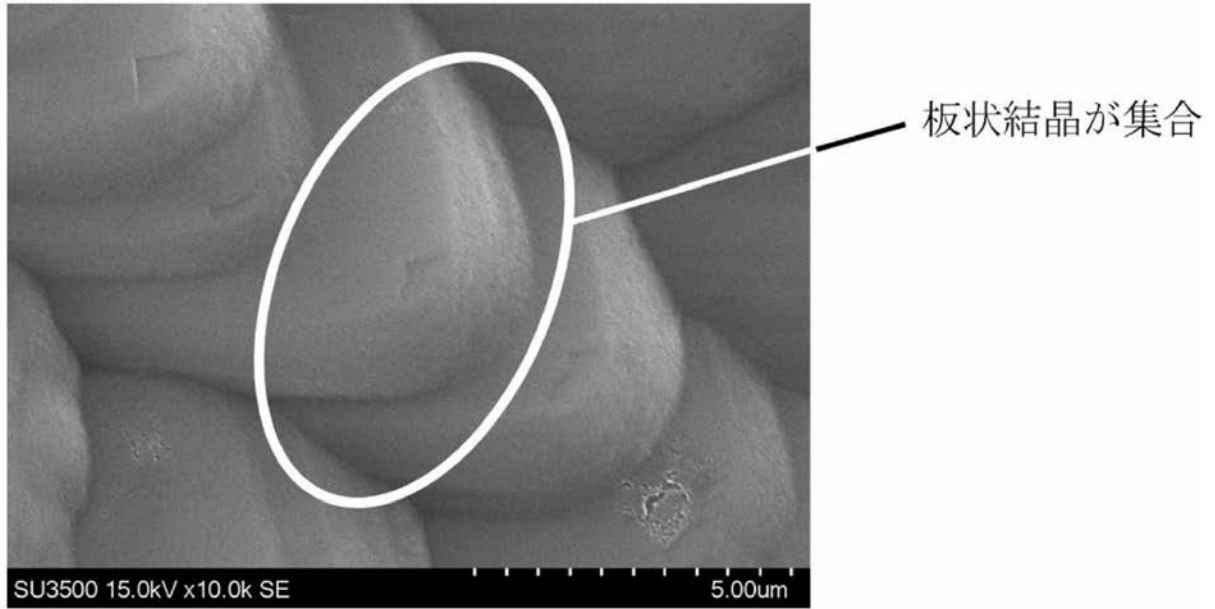
【 図 1 0 】



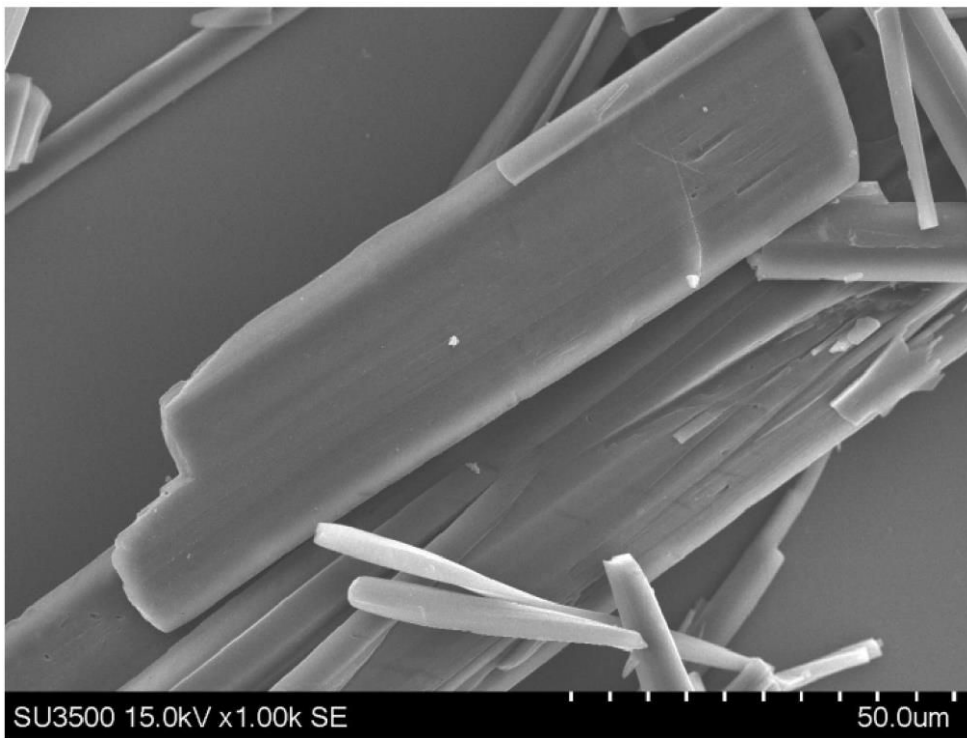
【 図 1 1 】



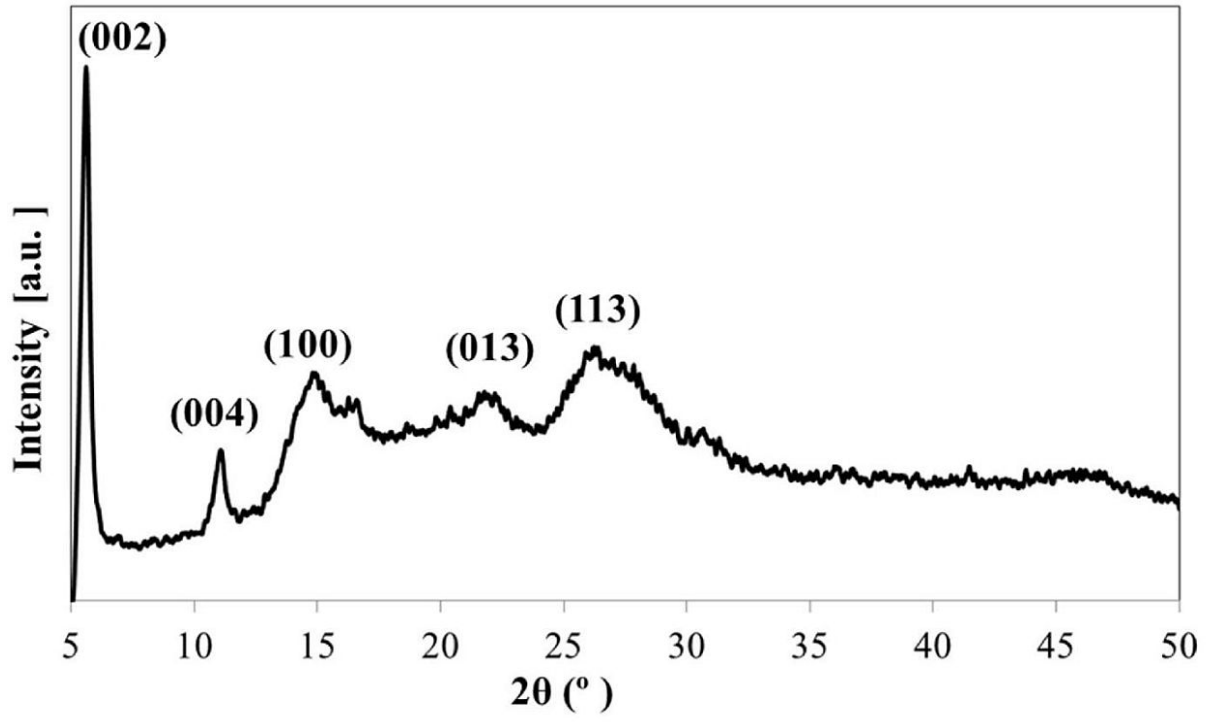
【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 木村 邦生

岡山市北区津島中一丁目1番1号 国立大学法人岡山大学内

(72)発明者 山崎 慎一

岡山市北区津島中一丁目1番1号 国立大学法人岡山大学内

Fターム(参考) 4J043 PA02 QB31 RA34 SA06 SB01 TA14 TB01 UA121 UA122 UA131
UA132 UA262 UB011 UB121 UB122 UB151 UB152 UB281 UB301 UB302
VA021 VA022 VA041 VA062 XA03 XA06 ZB05 ZB24 ZB41 ZB47
ZB49