

楕円状ポリイミド微粒子の紫外線防御剤への応用

地方独立行政法人大阪産業技術研究所

中 橋 明 子

It was reported that polymer particles of ellipsoidal and needle shape have high UV-ray scattering effect. In most cases, polymer particles prepared by emulsion and precipitation polymerization are spherical shapes, which are thermodynamically stable shapes. To obtain nonspherical polymer particles, complicated methods are necessary. In a few cases, the ratio of several kinds of solvents, monomers, and emulsifiers are precisely controlled to obtain nonspherical particles during polymerization. On the other hand, nonspherical particles are transformed from spherical particles by complicated processes.

Polyimide (PI) fine particles prepared by precipitation polymerization has already reported. Recently, it has been found that the PI particles transform from spherical to ellipsoidal by stirring in a solvent. In this study, the stirring conditions for transformation from spherical to ellipsoidal were investigated. Furthermore, the thermal stability and optical properties of the resulting ellipsoidal PI particles were evaluated.

Various kinds of stirring bar were applied, and cylinder-shape stirring bar was most effective to transform PI particles. Destruction of particles were observed when the dispersion of PI particles stirred with a glass stirring bar in a glass bottle. Transformed PI particles were not obtained in chloroform, ethylene glycol, and isopropyl alcohol. These results suggested that PI particles transformed at the clearance between the stirring bar and the vessel. Ellipsoidal PI particles with around 0.6 times the thickness and around 1.3 times the axial length of the original size were obtained by optimizing the stirring condition.

The shape of ellipsoidal PI particles was retained after heating at 150 °C for 2 h. The dispersion of ellipsoidal PI particles showed lower UV-Visible transmittance than that of spherical particles. The transmittance of acrylic polymer films with PI particles dispersed on surface or inside was also measured. Under both conditions, ellipsoidal PI particles showed lower UV transmittance than that of spherical PI particles.

1. 緒 言

近年、太陽光に含まれる紫外線 (UV) が人体に悪影響を及ぼすことが周知され、紫外線防御の重要性について、認識が高まっている。現在、化粧品は、紫外線防御剤として、酸化チタンや酸化亜鉛などの無機微粒子および桂皮酸誘導体やベンゾフェノン誘導体などの有機低分子化合物が使用されている。無機微粒子は、紫外線防御剤中、UV 散乱剤に分類され、UV を散乱または反射させることにより防御剤として機能する。しかし、無機微粒子は屈折率が高く、化粧品材料として使用すると白浮きするため、その回避策として一般的に 100 nm 以下の微細微粒子が用いられる。粒子の微細化に伴い凝集が進行しやすく、水や油などに対し、一次粒子の状態での分散が難しくなり、紫外線防御効果は低下する。そのため、微細な無機微粒子を化粧品中に分散させ、その分散を長期間に亘って維持するためには、より多くの界面活性剤が必要となる。その結果、人体に対しては、肌荒れや皮膚老化を誘発させる可能性が大き

くなり、好ましくない。一方、桂皮酸誘導体やベンゾフェノン誘導体などの有機低分子は、UV 吸収剤として用いられる。これらの有機低分子は、添加量を多くすれば効果が向上するが、保存あるいは使用中の分解、皮膚への刺激に加え、毒性などが懸念され、使用量に一定の制限がある。したがって、従来の紫外線防御剤を日焼け止め料やファンデーションに配合する際には、防御剤それぞれの特性を考慮し、安全性や紫外線遮蔽性の観点から数種類の紫外線防御剤を組み合わせる必要がある。そのため、無機微粒子や有機低分子に替わる新規紫外線防御剤の創出によって、それらを含む化粧品設計の幅を大きく拡大させることができると考え、本研究の実施に至った。

新たな紫外線防御剤の作製指針として、高分子材料を用いた紫外線防御においては、高分子微粒子の形状を楕円体状または針状にすることで、UV に対し、高い散乱効果が認められるとの報告がある¹⁾。一般的に、乳化重合や沈殿重合などにより調製される高分子微粒子は、そのほとんどが熱力学的に安定な球状である。そのため、非球状の微粒子を得るには、微粒子を調製する際に特定の条件に精密制御する、あるいは煩雑な変形操作によって球状微粒子から変形させる必要があった²⁻⁴⁾。

当研究所では、これまで、ポリイミド (PI) の球状微粒子の研究開発を行ってきた^{5,6)}。モノマーであるジアミンと酸無水物を用い、溶液中での沈殿重合によって、数十 nm ～数 μ m の粒子径を有する単分散球状 PI 微粒子の作製に成



Ellipsoidal polyimide particles for UV protective agents

Akiko Nakahashi

Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology

功している。PIは高い耐熱性、耐薬品性、および耐候性を有し、電子材料分野や航空宇宙分野などにおいては必須の重要な材料である。さらに、PIは芳香環を高い割合で含む有機高分子であることから、400nm以下の短波長光の吸収が大きい材料である。また、PI自体は為害性が低く、医療器具としても用いられる材料である。しかし、その高い耐熱性、耐薬品性のために、汎用高分子に比べて加工性が極めて悪い。この加工性を改善するために鋭意検討した結果、PIを微粒子状にすることで、配合や成型の際に自在に適用することが可能となり、PIの様々な分野への応用について、その可能性を大きく広げた。

筆者は、これまでの研究開発において、液中に分散させた球状PI微粒子を攪拌することで、球状微粒子が楕円体状に変形することを見出した。得られた楕円体状PI微粒子は、材料由来の高いUV吸収に加え、そのユニークな形状から優れたUV散乱特性が期待できることから、この楕円体状PI微粒子の紫外線防御剤への応用について着想した。また、球状PI微粒子が楕円体状に変形するメカニズムについて、明らかになっておらず、そのメカニズムの解明がUV散乱特性の更なる向上に繋がることは確かであり、メカニズムの解明についても精力的に行った。

本研究では、まず、球状PI微粒子を楕円体状PI微粒子へ変形させるための条件について詳細に検討した。さらに、得られた楕円体状PI微粒子の耐熱性および光学特性を調べ、紫外線防御剤への応用の可能性について評価した。

2. 方 法

2.1. 球状PI微粒子の調製

文献6を参考に、まず球状PI微粒子を調製した。3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)のアセトン溶液、BTDAに対し80mol%の4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(DPE)のアセトン溶液および20mol%の2,4,6-トリアミノピリミジン(TAP)のメタノール/アセトン溶液を混合した後、超音波を照射し、球状ポリアミックス酸微粒子を沈殿物として得た。得られたポリアミックス

酸微粒子をドデカンに分散し、加熱イミド化を行い、球状PI微粒子を調製した。本研究では平均粒径が約1.4 μ mのPI微粒子を調整し、使用した(図1(a))。

2.2. 楕円体状PI微粒子の調製

ガラス製サンプル瓶中で、2.1.で得られた球状PI微粒子を種々の溶媒に分散し、フッ素樹脂(PTFE)製攪拌子およびマグネティックスターラーを用いて攪拌を行った。1週間後、遠心分離によって微粒子を回収し、楕円体状PI微粒子を得た。なお、今回の研究において、この攪拌操作条件について最適化を行った。具体的には、用いる溶媒の種類、量、および攪拌子の形状などを変化させたとき(表1)に得られる粒子形状を確認することで、楕円体状PI微粒子の形成メカニズムを考察した。

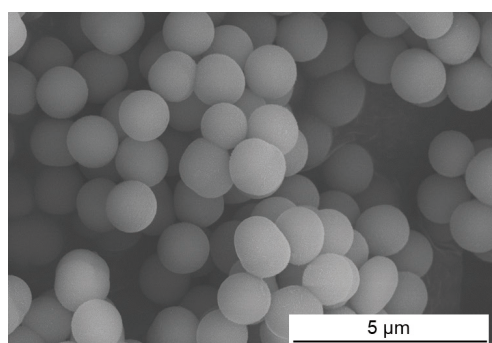
2.3. PI微粒子の変形評価

攪拌条件による変形の程度を評価するために、FE-SEMを用いてPI微粒子の大きさや形状を観察した。観察対象となる球状または楕円体状PI微粒子について、少量をアセトンに分散後、アルミホイル上に分散液を滴下し乾燥させた。この操作により、粒子同士の重なりが少なくなり、楕円体の広い面が平面方向に配列する。調製したサンプルについて、粒子の長軸および直行する軸の長さをそれぞれXおよびY値としてプロットした。変形操作前後のX、Yプロットの分布を比較することで、球状PI微粒子の変形について評価した。

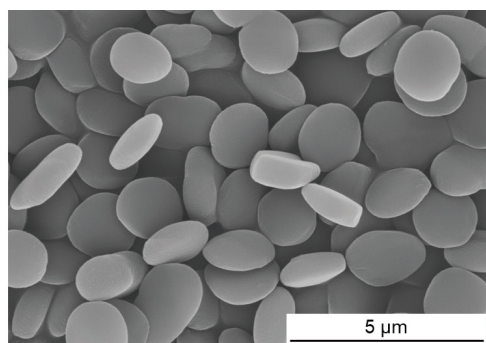
2.4. PI微粒子の紫外可視透過率(全光線透過率)測定

球状PI微粒子および楕円体状PI微粒子について紫外可視透過率測定を行い、粒子形状による差異を確認した。なお、紫外可視透過率測定には、以下のサンプル①～③を用いた。

サンプル①：PI微粒子をそれぞれ流動パラフィン中(0.01wt%)に加え、超音波照射を行うことで分散液を作製し



(a) 球状 PI 微粒子



(b) 楕円体状 PI 微粒子

図1 PI微粒子のSEM画像

た。次に、得られた分散液を 10mm 角型石英セルに入れ、透過率を測定した。

サンプル②：アクリルポリマーを溶かした酢酸エチル溶液（固形分濃度 36%）と PI 微粒子を含むアセトン分散液からなる混合液を石英板上に塗布し、バーコーターにてポリマー層を作製後、乾燥させた。なお、ポリマー層の乾燥後の厚さは 17 μm であった。また、アクリルポリマー溶液の重量と混合した PI 微粒子の重量の比からポリマー層は 1.8wt% の PI 微粒子を含むことがわかった。次に、積分球を用い、作製したポリマー層について全光線透過率測定を行った。

サンプル③：石英板上でアクリルポリマー溶液を塗布乾燥することで、石英板上に粘着性を有するアクリルポリマーフィルムを作製した。次に、得られたフィルム上に PI 微粒子を載せ、手袋を装着した指で拭いた。十分に

拭いた後、エアダスターを用いて固定されていない PI 微粒子を除去し、透過率測定試料とした。サンプル②と同様に、積分球を用い、調製した試料について全光線透過率測定を行った。

3. 結果

3.1. 楕円体状 PI 微粒子の調製条件の検討

サンプル瓶中、球状 PI 微粒子を含むアセトニトリル分散液をシリンダー型 PTFE 撹拌子で 1 週間撹拌すると、楕円体状 PI 微粒子が得られた（図 1 (b)）。この撹拌条件で変形を評価するため、まず、種々の形状の撹拌子を用いて撹拌操作を行い（表 1、run 1-4）、変形程度を比較した。変形操作後、2. 3. の方法で SEM 観察用試料を調製し、粒子の長軸および直交する軸の計測値を X および Y 値としてプロットしたものを図 2 (a)~(d) に示す。変形操作後のプロッ

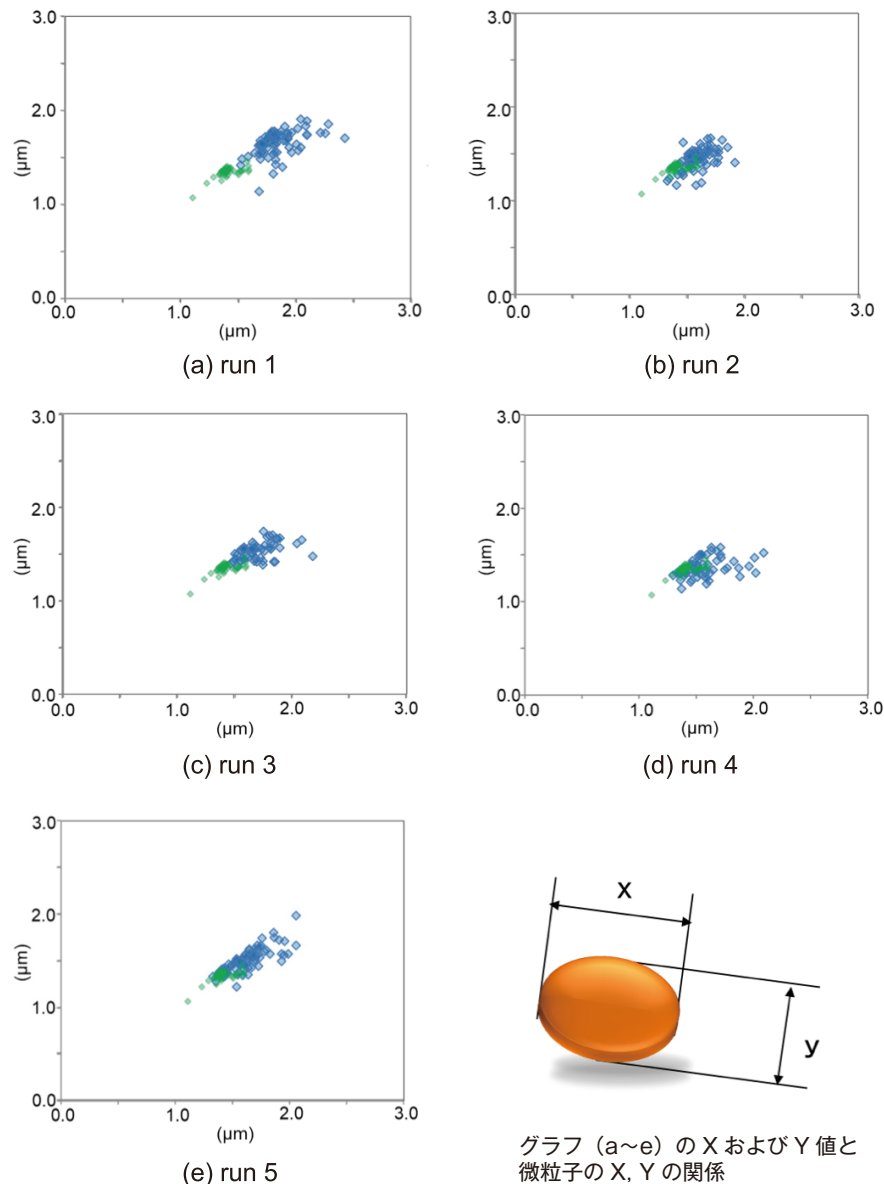


表 1 球状 PI 微粒子分散液の攪拌条件検討

run	stirring bar	vessel	solvent (ml)		PI particle (g)
1	10 mm シリンダー型	20 ml サンプル瓶	acetonitrile	0.5	0.05
2	クロスヘッド回転子	20 ml サンプル瓶	acetonitrile	0.5	0.05
3	トライアングル回転子	20 ml サンプル瓶	acetonitrile	0.5	0.05
4	クロスヘッド回転子	2 ml サンプル管瓶	acetonitrile	0.2	0.02
5	10 mm シリンダー型	20 ml サンプル瓶	acetonitrile	2.5	0.025
6	10 mm シリンダー型	20 ml サンプル瓶	acetone	2.5	0.025
7	10 mm シリンダー型	20 ml サンプル瓶	water	2.5	0.025
8	10 mm シリンダー型	20 ml サンプル瓶	hexane	2.5	0.025
9	10 mm シリンダー型	20 ml サンプル瓶	chloroform	2.5	0.025
10	10 mm シリンダー型	20 ml サンプル瓶	isopropyl alcohol	2.5	0.025
11	10 mm シリンダー型	20 ml サンプル瓶	ethylene glycol	2.5	0.025

ト分布が球状PI微粒子のプロットから右上にずれるほど、軸が長くなり、すなわち変形が大きいことが認められる。

run1～4においては、run1 の場合が最も変形の程度が大きく、シリンダー型攪拌子を用いた場合に最も効率よく変形することがわかった。そのため、以降の検討ではシリンダー型攪拌子を使用した。分散微粒子の濃度が低い場合、run 1 と同じ攪拌子と容器を用いても変形度が小さいことが認められた(表 1、run 5。図 2(e))。次に、ガラスサンプル瓶中でガラス製攪拌子を用いた変形についての検討を行った。この場合、微粒子が粉々になり、目的とする楕円体状PI微粒子が得られなかった。一方、フッ素樹脂(PFA)容器中、PTFE攪拌子を用いて攪拌した場合はほとんど変形が起こらなかった。以上の結果から、PI微粒子の変形操作は、攪拌に用いる器具の形状および材質の影響を大きく受けることが明らかになった。そのため、PI微粒子の変形は攪拌子と容器との間で起こっていると推察された。

次に、アセトニトリルと異なる分散媒に微粒子を分散させ、変形操作を行った。分散媒として用いた溶媒の比重と粘度を表2にまとめた。分散媒にアセトン、ヘキサン、および水を用いた場合は楕円体状PI微粒子が得られたが、クロロホルム、イソプロピルアルコール(IPA)やエチレングリコール(EG)を用いた場合、変形がほとんど進行しなかった。そのため、楕円体状微粒子を調製する上で分散媒の種類も影響を及ぼすことが明らかとなった。表2から、クロロホルムは、今回用いた他の溶媒に比べ比重が大きく($d: 1.48$)、IPAやEGは他の溶媒に比べ粘度が高いことがわかる。これらの溶媒では、球状PI微粒子の変形が起こらなかったことから、分散媒の比重および粘度がPI微粒子の変形に影響を与える因子の一つになっていると考えられる。PIの比重は1.5程度であり、クロロホルムの比重に近いため、他の分散媒中に比べてクロロホルム中ではPI微粒子が沈降しにくい状態といえる。そのため、クロロホルムを分散媒とした場合、攪拌子と容器との間に微粒子が入り込む確率が下がり変形が進まなかった、と考

表 2 用いた有機溶媒の比重と粘度

solvent	density (g/l)	viscosity (cp)
acetonitrile	0.78	0.34
acetone	0.79	0.30
hexane	0.66	0.30
water	1.00	0.89
isopropyl alcohol	0.79	1.9
ethylene glycol	1.11	16.5

えられる。また、IPAやEGのように粘度が高い分散媒を用いた場合においても、媒体中での微粒子の動きが制限され、クロロホルムの場合と同様に攪拌子と容器との間に微粒子が入り込みにくくなり、変形できなかったと推察される。

種々の条件を検討した結果、run 1 の場合に最も変形が大きく、長径が元の1.3倍程度、側面の厚さが0.6倍程度の楕円体状PI微粒子が得られた。なお、得られた楕円体状PI微粒子を150℃にて、2h熱処理を行っても楕円体状を保っていることがわかった。このことは、ヒトの生活環境においては形状変化なく十分に利用できることを示している。

3. 2. 楕円体状 PI 微粒子の紫外線防御能の評価

変形前の球状PI微粒子および最適化条件によって得られた楕円体状PI微粒子の紫外可視透過率を測定した。サンプル①(流動パラフィン中にPI微粒子を分散)について、球状PI微粒子分散液の280nmにおける透過率は65%程度であった。一方、楕円体状PI微粒子分散液の透過率は40%程度であり、280-800nmの測定領域全体においては楕円体状PI微粒子の方が低い透過率であった(図3)。次に、サンプル②の透過率測定を行った(図4)。この系では400nmより長波長の領域では顕著な差は見られなかったが、紫外光領域の透過率は楕円体状PI微粒子の方が低い

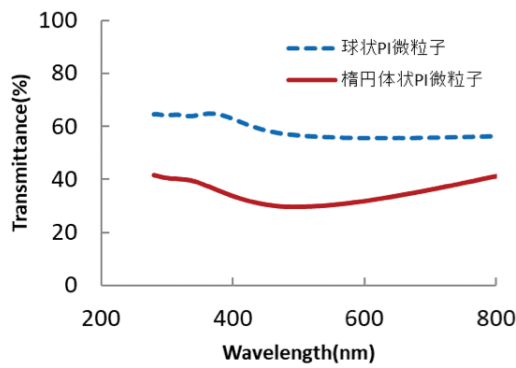


図3 サンプル①（流動パラフィン中に分散させたPI微粒子）の紫外可視透過率

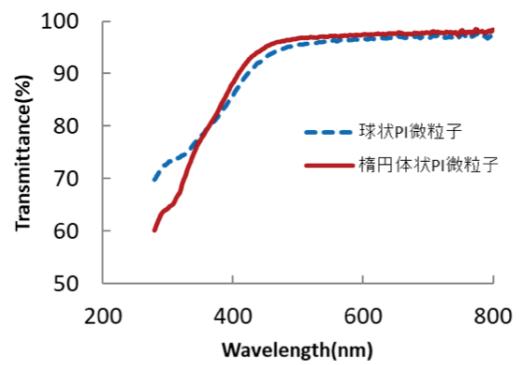


図4 サンプル②（アクリルポリマー中に分散させたPI微粒子）の紫外可視透過率

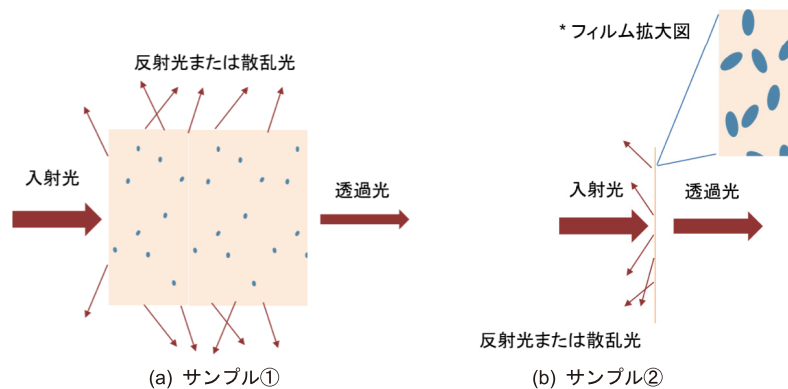
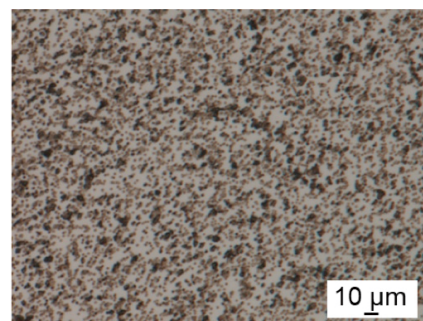
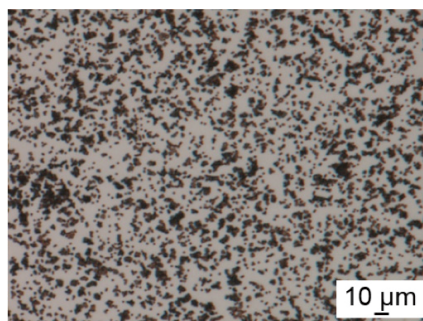


図5 測定試料の模式図



(a) 球状PI微粒子



(b) 楕円体状PI微粒子

図6 サンプル②の光学顕微鏡像およびそれぞれの模式図

ことがわかった。

サンプル①と②の測定試料の模式図を示す(図5)。サンプル①では粒子が液体中で自由に動き、また、透過する粒子分散体の距離が長い(図5(a))。サンプル①と②では、微粒子の運動性と光路長が異なり、粒子の散乱パターンや反射散乱に関与する粒子数の違いが透過率スペクトルの差に

現れたと考えられる。

サンプル②について、測定試料をシート表面から観察した光学顕微鏡像を図6に示す。とくに、球状PI微粒子では粒子の凝集体が比較的多く観察された(図6(a))。

サンプル①および②の結果から、粒子が媒体に分散している状態では、楕円体状微粒子の方が球状微粒子よりも低

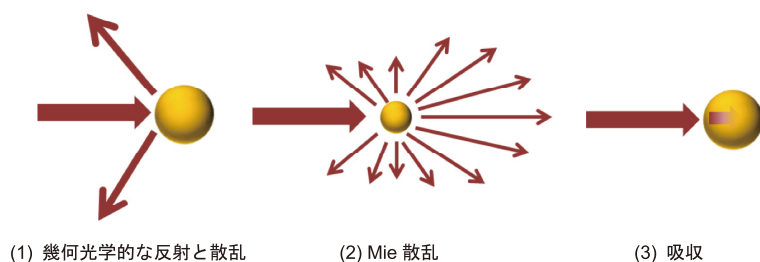


図 7 光透過の阻害

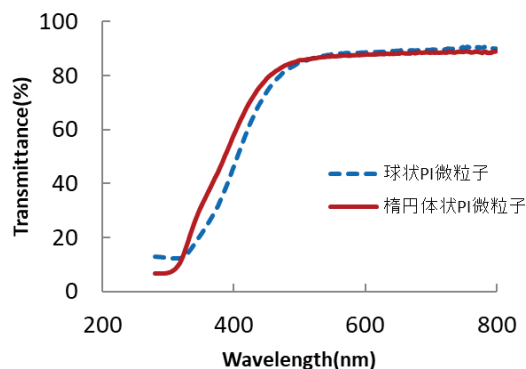


図 8 サンプル③ (アクリルポリマーフィルム上に塗布された PI 微粒子) の紫外可視透過率

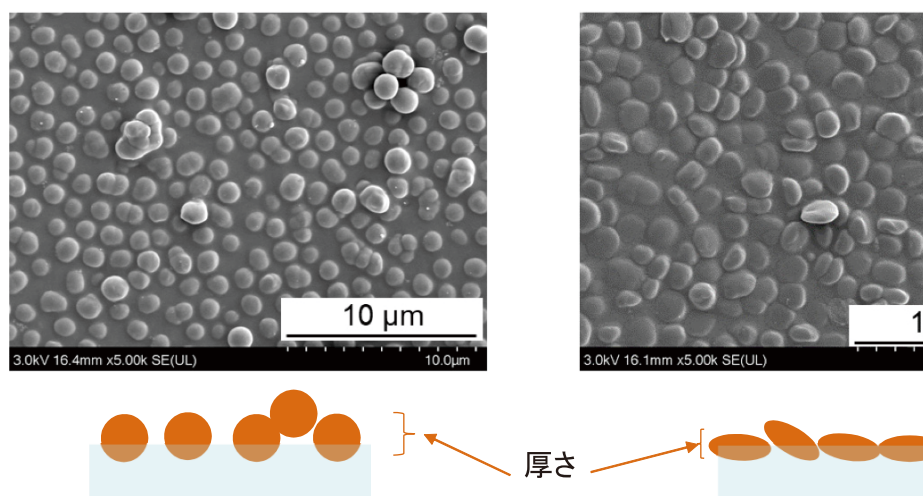


図 9 サンプル③の SEM 画像

い紫外線透過率となることが認められた。なお、微粒子分散状態では、PI微粒子は、(1)幾何光学的な反射と散乱、(2)Mie 散乱、および(3)粒子(PI)の光吸収の3つの作用で光の透過を妨げると考えられる(図7)。(1)は粒子径が光の波長に比べ大きい場合に寄与が大きく、遮蔽効果は粒子の断面積に比例する。(2)は光の波長と同程度の粒子径を有する場合に寄与が大きく、前方散乱の量が多い。球状PI微粒子(図6(a))では凝集体が多く存在したが、凝集体は粒径が大きい粒子に相当し、そのため、凝集体は、透過率測定における(1)の寄与が大きくなり光の透過を妨げると考えられる。他方、凝集体の形成により、光路に粒子が全く存在しない部分が生じ、光が直線透過できる面積の比率が大きい構造体となっていることが光学顕微鏡像からも認められる。さらに、楕円体状PI微粒子では球状PI微粒子の場合よりも媒体中での分散が良く、光が直線透過できる面積の比率が小さいにもかかわらず、光学顕微鏡像から、楕円体状PI粒子が存在している領域においても完全に可視光を遮断できていない部分が存在することがわかる。これは1

次粒子で分散した状態では粒径が可視光の波長に近く、可視光の波長の光透過においては、凝集体と比べると(2)のMie 散乱による前方散乱量の影響が大きいためと推察される。この影響により、楕円体状PI微粒子においては可視光領域の透過率は大きく減らなかったと考えられる。一方、紫外光領域波長の光は可視光より波長が短く、(2)の寄与が小さくなり、紫外光が直線透過できる面積の大きさに応じた光透過性を示し、楕円体状PI微粒子の方がより紫外線透過率が低くなったと推察される。

サンプル③のようにPI微粒子をポリマーフィルム上に広げた試料の透過率を測定すると、300-400nmでは球状PI微粒子の方が、また、280nm-300nmでは楕円体状PI微粒子の方が低い透過率であった(図8)。塗布後のPI微粒子の状態を確認したところ、球状微粒子の方が粒子間の隙間は多く存在したため、楕円体状粒子の方が塗布後の被覆面積は大きかった(図9)。加えて、楕円体状PI微粒子はポリマーフィルム上にほぼ1層で粒子が積層し、そのほとんどがフィルムの平面方向に配列していることがわかった。

この系については、先述の(1)～(3)の光透過を妨げる因子の中では、(1)は光透過の面積、(3)は光透過の面積とPI微粒子が形成する層の厚さがその作用の大きさを決定すると考えられる。(2)のMie散乱に関しては、球状と楕円体状PI微粒子では、微粒子の凝集が同程度であることから、形状による差は小さく、(2)の影響が大きくなる長波長領域で前方散乱を妨害する(3)の効果が高い方が透過率は低くなると考えられる。なお、300-400nmの領域では、塗布したPI微粒子が形成する層の厚さ(図5の厚さ)の影響が大きい球状微粒子において、透過率が低くなったと考察される。さらに、300nm以下の紫外線領域では、(1)が支配的となり、楕円体状微粒子の方が低い紫外線透過率になったと推察される。

以上、粒子形状が光吸収や光散乱などに与える影響について述べた。とくに、紫外線領域において楕円体状PI粒子の方が低い透過率となることがわかった。サンプル②は肌にオイル分散液を、サンプル③は肌にパウダーを塗った状態に近いと考えられ、本研究によって楕円体状PI微粒子の方が紫外線防御の効果が高い可能性が明らかになった。

4. 総 括

従来、微粒子を楕円体状に変形させるためには、シート中に微粒子を分散、固定し、シートに圧力を印加後にシートを溶解除去し、楕円体状微粒子を回収する、といった煩雑な操作に加え、変形条件においては厳密な制御が必要であった。本研究を通じて、分散媒中でPI微粒子を攪拌するだけで、簡便に楕円体状PI微粒子が調製可能であることがわかった。とくに、攪拌条件を種々変化させることで、調製の際に影響の大きい因子を抽出することに成功した。今回の結果から、微粒子の変形は分散媒の剪断力によって起こるのではなく、微粒子が容器や攪拌子と物理的に接触し、変形することが推察された。得られた楕円体状PI微粒子は、150℃、2hの環境下でも形状を十分に維持することを確認した。また、紫外可視吸収測定において、光吸収や光散乱などの挙動が粒子形状によって異なることを明らかにした。

本研究で使用した球状および楕円体状PI微粒子は、高分子材料でありながら、ヒトの生活環境においては変形や溶融することなく容易に用いることができるため、材料としての混合もしくは保管時においても雰囲気温度を気にすることなく使用可能である。したがって、高耐熱性UV防御剤としての応用展開が期待できる材料であることが明らかになった。

謝 辞

本研究の実施にあたり、助成いただきました公益財団法人コーセーコスメトロジー研究財団に深く感謝いたします。また、本研究の遂行にあたり有益なご助言をいただきました、神戸大学大学院工学研究科の南秀人教授、鈴木登代子助教に御礼申し上げます。

本研究助成により得られた成果

・学会発表

「非球状ポリイミド微粒子の調製」 日本化学会 第101春季年会

「扁平なポリイミド微粒子の調製」 第70回高分子学会年次大会

「楕円体状ポリイミド微粒子」 第30回ポリマー材料フォーラム

「非球状ポリイミド微粒子を簡便に調製」 産業技術支援フェア in KANSAI 2021

・依頼講演

「ポリイミド微粒子の調製とその応用」 2021年度関西接着ワークショップ 第1回研究会

・論文等発表

「ポリイミド微粒子の調製とその表面修飾」コロイドおよび界面化学部会ニュースレター *C & I Commun.*, 45(3), 47-49 (2020).

「簡便な楕円体状ポリイミド微粒子の調製」 令和3年度大阪技術研テクノレポート

(引用文献)

- 1) Japan patent JP5780285B.
- 2) J.A.Champion, Y. K. Katare, S. Mitragotri. *PNAS*, 104, 11901-11904, (2007).
- 3) H. Zhang, W. Tuntanatewin, K. Ishikura, D. Sogabe, K. Sugawara, A. Tokui, A. Nakagawa, Y. Okamura. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(8), 3355-3364, (2020).
- 4) W. Li, T. Suzuki, H. Minami, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 57, 9936-9940, (2018).
- 5) K. Asao. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 27, 181-185. (2014).
- 6) Japan patent JP3478977B.