

芳香族ポリエステルネットワーク構造に及ぼす共重合成分の影響

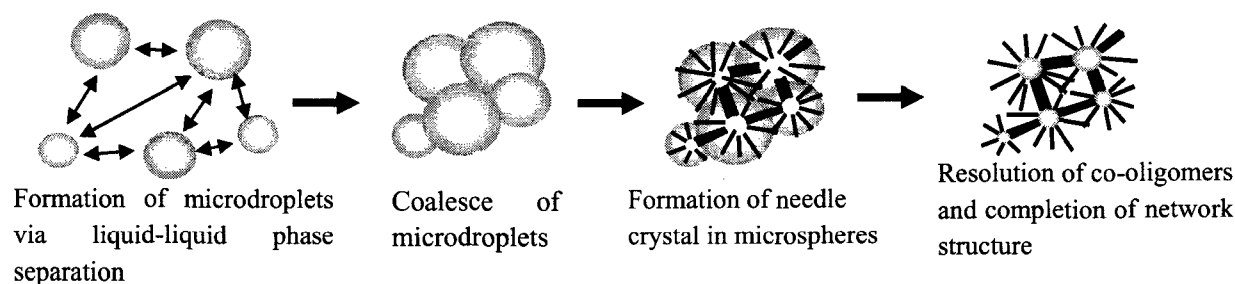
岡山大学大学院環境学研究科 ○水間健太・山崎慎一・木村邦生

「要旨」

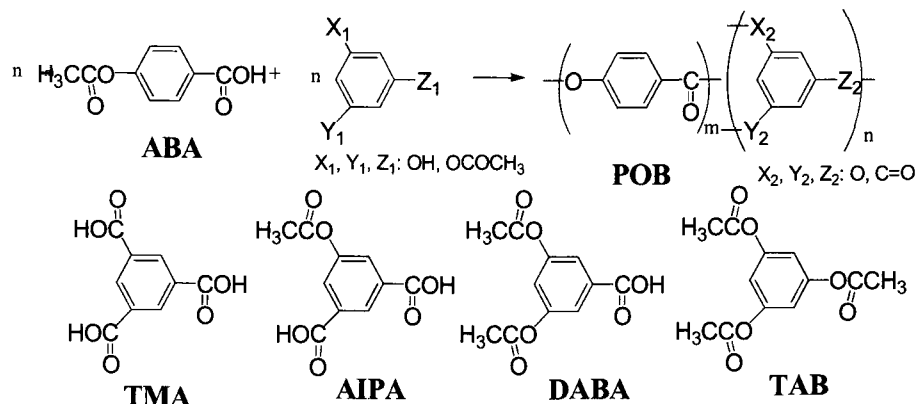
ポリ(*p*-オキシベンゾイル) (POB) ネットワーク構造の形成にはオリゴマーの相分離挙動の制御が重要である。相分離挙動はオリゴマーと溶媒との相溶性に支配されるため、カルボキシル基とアセトキシ基の割合の異なる4種の1,3,5-三置換ベンゼンと *p*-アセトキシ安息香酸 (ABA) を重合し、オリゴマーの化学構造の違いが相分離挙動ならびに形態に与える影響を検討した。その結果、共重合成分にカルボキシル基の置換度が高いほど相溶性が低下し、液-液相分離が誘起されやすい。よって、POB ネットワークの調製には、3,5-ジアセトキシ安息香酸 (DABA) が最適であることがわかった。

1. 緒言

当研究室ではこれまでに、重合誘起型オリゴマー相分離を利用し、ABA と微量の三官能性の DABA とを共重合することにより、球状微粒子が針状結晶を介して三次元的に繋がった POB のネットワーク構造 (Fig.1 a) が発現することを見出している¹。このネットワーク構造は以下の機構 (Scheme 1) で生成する。重合初期に生成するオリゴマーが液-液相分離により析出し、液滴間の合が進行する。液滴内部では、重合の進行に伴い結晶化が起これり、針状結晶が生成する。この針状結晶は、微粒子間を繋ぐように成長し、その後、液滴を構成するコオリゴマーの再溶解により顕在化する。この際、溶液中からホモオリゴマーが針状部に供給され、POB ネットワーク構造が完成する。以上のことから、ネットワーク構造の形成にはオリゴマーの相分離挙動ならびに結晶化をコントロールすることが重要である。相分離挙動はオリゴマーと溶媒との相溶性に支配される。そこで本研究では、アセトキシ基とカルボキシル基の置換比の異なる4種類の1,3,5-三置換ベンゼン (Scheme 2) を共重合成分とし、オリゴマー構造が生成物の形態をコントロールするために重要な相分離挙動ならびに結晶化に与える影響を検討した。溶媒としてネットワーク構造が生成したジベンジルトルエン混合物 (TS-10) とこれより貧溶媒である流動パラフィン (LPF) を用い同様の検討を行った。



Scheme 1. Formation mechanism of network structure



Scheme 2. Copolymerization of ABA with various tri-functional comonomers

2. 実験

ABA および共重合成分と、LPF または TS-10 を重合管に仕込み、窒素雰囲気下、320 °C で 6 h 重合した。生成物は熱時ろ過し、ヘキサンとアセトンにより洗浄した。生成物の形態観察は走査型電子顕微鏡 (SEM) によって行った。また生成物の組成分析は生成物を KOH メタノール溶液で加水分解し、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いて行った。

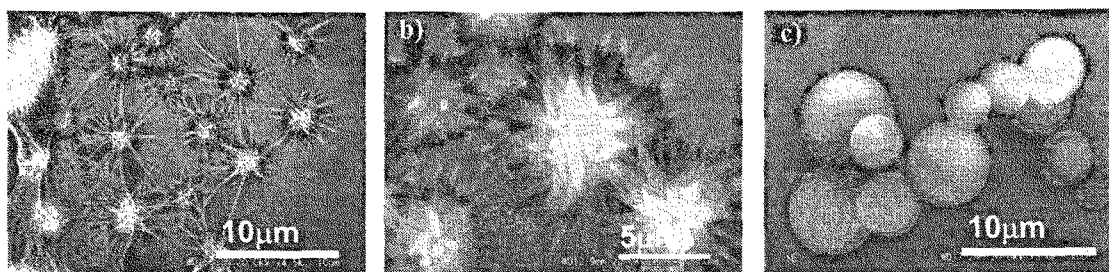


Fig 1. a) POB Network structure prepared in TS10 at the molar ratio of ABA/DABA=90/10 in feed.
 b) fibrillar structure prepared in LPF at the molar ratio of ABA/AIPA=99/1 in feed.
 c) sphere structure prepared in LPF at the molar ratio of ABA/AIPA=80/20 in feed.

3. 結果と考察

4 種の三官能性化合物と ABA との共重合を LPF 中で行った。その結果を Table 1 に示す。全ての系で、重合初期にオリゴマーの析出による系の白濁が観察され、6 時間後には析出物の懸濁溶液が得られた。生成物は IR 測定により、1750-1735 cm^{-1} にエステルカルボニルの伸縮振動によるピークが見られ、芳香族カルボン酸の特徴的ピークが消失していることから、POB が生成していることを確認した。3 つのカルボキシル基を有するトリメシン酸 (TMA) との共重合では、 $x_f = 1 \text{ mol}\%$ のとき球状微粒子が生成した。2 つのカルボキシル基と 1 つのアセトキシ基を有する 5-アセトキシイソフタル酸 (AIPA) との共重合では、 $x_f = 1 \text{ mol}\%$ のとき針状結晶が生成したが (Fig 1 b), $x_f = 5 \text{ mol}\%$ 以上になると球状微粒子が生成した (Fig 1 c)。1 つのカルボキシル基と 2 つのアセトキシ基を有する DABA との共重合では、 $x_f = 5\text{-}20 \text{ mol}\%$ では球状微粒子表面に針状結晶を有した形態が生成した。3 つのアセトキシ基を有するトリアセトキシベンゼン

(TAB)との共重合では、 x_f に関らず、生成物はすべて針状結晶となった。また、生成物に TAB 成分は含まれていなかった。これは3つのアセトキシ末端基を有したオリゴマーと溶媒との相溶性が高かったため、析出しなかったのだと考えられる。これらの結果から、共重合成分のカルボキシル基が多いほど液-液相分離が誘起されやすいということがわかった。

Table 1. Results of copolymerization in LPF

Comonomer	Molar ratio of comonomer (x_f) ^a	Content of comonomer (x_p) ^b	Yield [%]	Morphology
TMA	0.01	<0.01	41	sphere
AIPA	0.01	<0.01	44	fibrillar
	0.05	0.08	36	sphere
	0.20	0.18	16	sphere
DABA	0.05	0.06	56	S.N. ^c
	0.10	0.10	48	S.N.
	0.20	0.18	43	fibrillar
TAB	0.10	<0.01	29	fibrillar

a: x_f is molar ratio of the comonomer in feed

b: x_p is the composition of the comonomer unit of products

c: S.N. is sphere having needlelike crystals on the surface

次に溶媒が生成物形態に与える影響を検討するため、LPF よりオリゴマーと溶媒との相溶性が高い TS-10 中で重合を行った。その結果を Table 2 に示す。TMA との共重合では、 $x_f=1$ mol% のとき紡錘状結晶が生成したが、 x_f が増加するにつれて形態は微粒子となった。AIPA との共重合では、 $x_f=1$ mol% では晶癖の明確な板状結晶が得られたが、5 mol% では晶癖が不明瞭になった。DABA との共重合では、 $x_f=5$ mol% 以下では針状結晶が生成し、10-15 mol% ではネットワーク構造が生成した。TAB との共重合では、 x_f に関らず、生成物はすべて針状結晶であった。LPF での重合と同様に、生成物に TAB 成分は含まれていなかった。TS-10 中で得られた形態から、LPF で重合した場合よりも結晶化が誘起されやすい傾向が見られた。これらの結果から、LPF の場合と同様にして、芳香族系の溶媒である TS-10 を用いた重合においても、共重合成分のカルボキシル基が多いほどオリゴマーと溶媒との相溶性が低下し、液-液相分離が誘起されやすいということがわかった。また、TS-10 中で共重合成分 DABA を用いて重合した場合のみネットワーク構造が形成された。そこで、相分離に関与するオリゴマーの末端官能基が相分離挙動に与える影響を調べるため、TS-10 中での共重合成分の溶解性、ならびに ABA とモノカルボン酸、またはモノアセテートとの反応系 (Scheme 3) におけるオリゴマーの析出時間を調べた。その結果、カルボキシル基の割合が高い共重合成分ほど、溶解性は低下した。またカルボキシル基末端のオリゴマーのほうが、アセトキシ基末端のオリゴマーより析出時間が短かった。このことは、カルボキシル基が多いほどオリゴマーと溶媒との相溶性が低下し、液-液相分離が誘起されやすいという前述の議論を支持して

いる。

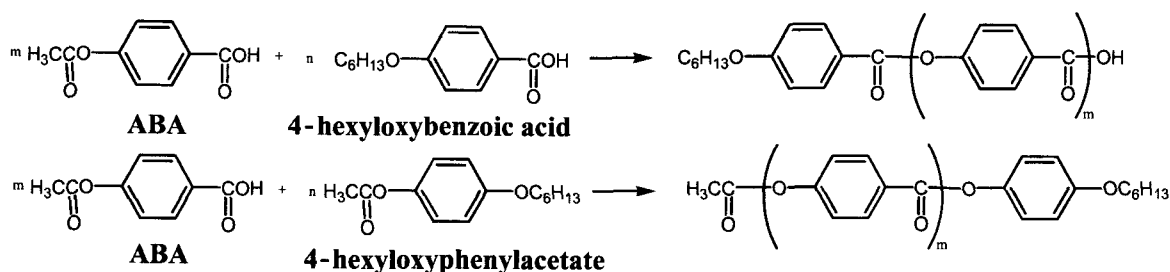
Table 2. Results of copolymerization in TS-10

Comonomer	Molar ratio of comonomer in feed (χ_f) ^a	Content of comonomer (χ_p) ^b	Yield [%]	Morphology
TMA	0.01	<0.01	32	spindle
	0.05	0.01	31	S.N. ^c
	0.10	0.08	32	sphere
AIPA	0.01	<0.01	29	slab
	0.05	0.02	43	slab, spherical
	0.10	0.13	16	sphere
DABA	0.05	0.01	47	fibrillar
	0.10	0.07	41	network
	0.15	0.11	58	network
TAB	0.10	<0.01	36	fibrillar, slab

a : χ_f is molar ratio of the comonomer in feed

b : χ_p is the composition of the comonomer unit of products

c : S.N. is sphere having needle-like crystals on the surface



Scheme 3. Examination of precipitation time of oligomers

4. 結論

1,3,5-三置換ベンゼンにおいて、カルボキシル基の置換度が多いほど末端基の効果によりオリゴマーと溶媒との相溶性が低下し、液-液相分離が誘起されやすいということがわかった。POB ネットワーク構造の調製には、重合初期に液-液相分離を経由した後、結晶化に移行させる必要があり、そのためには、DABA が最適であることがわかった。

5. 参考文献

- Kimura, K; Kohama, S; Kondoh, S; Yamashita, Y; Uchida, T; Oohazama, T; Sakaguchi, Y. *Macromolecules* 2004, 37, 1463