

共重合を利用した芳香族ポリエステルイミド結晶のらせん形態制御

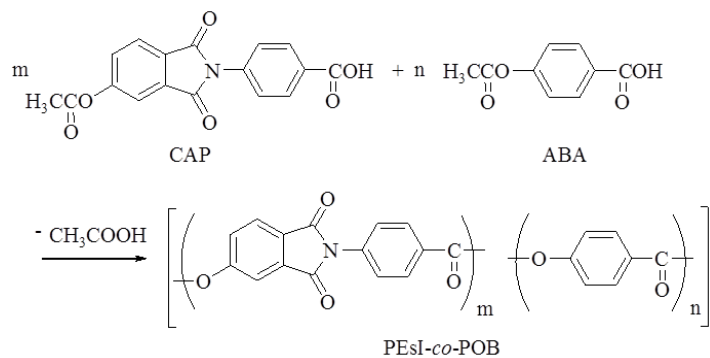
岡山大院環境¹・岡山大院自然² ○大西拓也¹・内田哲也²・山崎慎一¹・木村邦生¹

<要旨>

ジベンジルトルエン混合物中高温下で *N*-(4-カルボキシフェニル)-4-アセトキシフタルイミド (CAP) と *p*-アセトキシ安息香酸 (ABA) のランダム共重合を行ったところ、CAP の単独重合で得られたらせん状リボン結晶は生成せず、針状結晶が得られた。また、CAP の単独重合途中で ABA を添加して行った共重合では、らせん形態に非らせん形態が繋がったらせん-非らせんの形態ブロック結晶が得られた。共重合によりらせん-非らせん形態を制御することが可能となり、新しい高次構造形成法の可能性を見出した。

<緒言>

芳香族ポリエステルイミド (PEsI) はポリエステルとポリイミドの性質を併せ持ち、耐熱性や力学特性はもとより、低吸湿性も兼ね備えており、高性能高分子材料として期待される。中でも剛直構造から成る PEsI は高性能であることが期待されるが、その剛直構造ゆえに不溶不融性であり、合目的な形態を付与することができないために材料としては利用できていない^[1]。高性能と成形性との二律背反的な課題を解決して新規極限材料を調製することを目的とし、重合相変化を利用した高次構造形成法に着目した。重合過程で相変化を誘発し高次構造を同時に創製する本方法は、高分子の成形性には左右されない。そこで、イミド結合内包型芳香族アセトキシカルボン酸である CAP を上述した重合方法で重合を行ったところ、らせんピッチが数百 nm のらせん状リボンのポリエステルイミド結晶 (PEsI-CAP) が生成することが分かった。分子鎖は、らせん状リボン結晶の長軸方向に配向している。また、形態に及ぼすモノマー濃度の影響を調べたところ、モノマー濃度 3.0 % 以上で非らせん状 (針状) 結晶部とらせん状リボン結晶部から成る結晶が生成することを見出した。これらのらせん形態の発現には、析出するオリゴマーの形状が関係していると推察される。オリゴマーの形状は、温度や溶媒といった物理的要因のみでなく、分子量や分子鎖構造といった化学的要因にも依存しており、これらの要因を制御することで芳香族ポリエステルイミド結晶のらせん形態が制御できると考えられる。そこで本研究では、オリゴマーの化学構造に着目し、CAP と ABA の共重合 (PEsI-co-POB) による芳香族ポリエステルイミド結晶のらせん形態制御を検討した (Scheme 1)。



Scheme 1 Synthesis of copolymer

〈実験〉

重合管にジベンジルトルエン混合物 (DBT) (Barrel Therm 400、松村石油㈱)、ならびにモノマー濃度 1.0 % となるように CAP と ABA を所定量仕込み、窒素雰囲気下で 280°C まで加熱した。モノマーが完全に溶解したら攪拌を停止し、280°C で 4 時間重合した。モノマーを添加する共重合では、重合管に DBT ならびにモノマー濃度 0.5 % となるように CAP を仕込み、窒素雰囲気下で 280°C まで加熱した。CAP が完全に溶解したら攪拌を停止し、280°C で所定時間重合し、所定量の ABA を添加しさらに所定時間重合した。析出した生成物は、放冷時に析出物表面にオリゴマーが付着することを避けるために熱時濾過により回収し、*n*-ヘキサンとアセトンにより洗浄した。

〈結果と考察〉

まずは CAP と ABA のランダム共重合を行った。結果を Table 1 に示す。CAP に対して ABA を 5 mol% 以上仕込んだ場合、CAP の単独重合で得られたようならせん状リボン結晶 (Figure 1 (a)) は生成せず、針状結晶 (Figure 1 (b)) が得られた。ABA を 10 mol% 仕込んだ際に針状結晶は

一番長く、3.6 μm であった。IR スペクトルより、末端基に由来する吸収ピークが見られず、PEsI-CAP と POB

のエステル結合の C=O 伸縮振動に由来する吸収ピークが見られたことから、高分子量体のコポリマーが得られたことが分かった。IR スペクトルより生成物中のオキシベンゾイル成分 (OB 成分) の含有率を算出したところ、ABA の仕込み比が高くなるにつれて生成物中の OB 成分の含有率は増加した。ABA の仕込み比が低い領域で OB 成分が仕込み比より高くなっていることから、この領域では CAP と ABA のコオリゴマーを形成しやすいのではないかと考えられる。WAXS プロファイルを Figure 2 (a) ~ (c) に示す。一般的にはランダム共重合により得られた生成物は、中間組成では結晶性が低いことが知られているが^[2]、PEsI-co-POB には結晶性があった。CAP 単独重合の場合、析出しら

Table 1 Results of random copolymerization of CAP and ABA^{a)}

Run No.	Molar ratio (%)		Polymer yield (%)	Content of OB ^{b)} (%)	Morphology
	CAP	ABA			
1	95	5	54	12	SN ^{c)}
2	90	10	58	33	SN
3	70	30	42	43	Needle
4	50	50	35	42	Needle
5	30	70	29	68	Needle
6	0	100	16	100	Needle

a) Polymerizations were carried out at 280°C in DBT at a monomer concentration of 1.0 % for 4h. b) OB stands for *p*-oxybenzoyl moiety. c) SN stands for spheres with needle-like crystals on the surface.

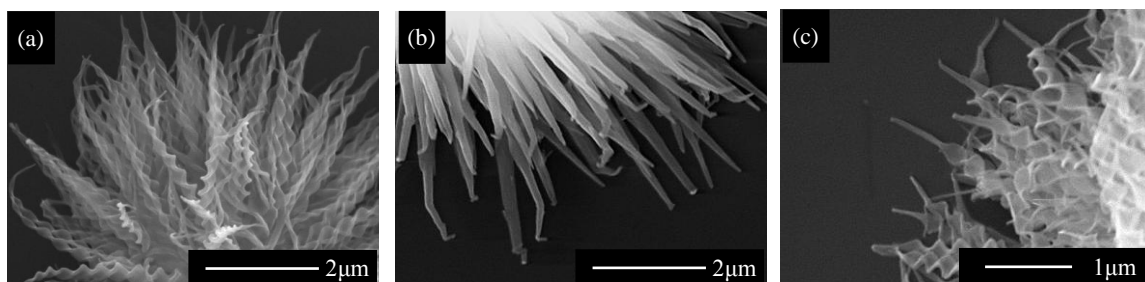


Figure 1 Morphology of (a) helical crystals of PEsI-CAP, (b) needle crystals (Run No. 2) and (c) helical crystals having the sequence of non helical block (Run No. 8) of PEsI-co-POB

せん形態を誘起するオリゴマーは平均4量体であり、この4量体オリゴマーは bent-core 形状を有していると考えられる。これまでに、アキラルな bent-core 形状の分子が自己組織化によってらせん層を形成し、超分子キラリティーが発現することが報告されていることから^{13, 4)}、4量体オリゴマーが超分子キラリティーを誘起したことでらせん形態が発現したと推察される。このことから、ABA を共重合した場合にらせん形態が消失する理由として、CAP と ABA がコオリゴマーを形成することにより、bent-core 形状の CAP の4量体ホモオリゴマーが形成できなかったことによると考えている。以上の結果から、ABA を共重合することによって、らせん形態が解消されることが分かった。

そこで次に、らせん形態に非らせん形態が繋がった新しいらせん-非らせんの形態ブロック結晶の調製を目指し、CAP の単独重合途中に共重合モノマーを添加する重合法を検討した。添加時に共重合によってオリゴマーの形状が変化するためらせん状リボン結晶の生成を誘起しなくなり、らせん形態に非らせん形態が繋がった形態ブロック結晶が得られると考えられる。まず、モノマーの添加時間については、CAP の単独重合におけるポリマー収率と溶液中に溶解しているオリゴマー量の時間変化を調べて決定した (Figure 3)。ポリマー収率と溶解オリゴマー量ともに重合開始後3~4時間で一定となっており、溶液相でオリゴマーが過飽和状態ではなくなる事が分かる。定常的に結晶成長を促すためには溶液相でオリゴマーが過飽和状態である必要があるため、重合開始3時間後に添加することとした。モノマーの添加濃度については、添加時にオリゴマーが過飽和状態である必要はあるが、過飽和度が高過ぎると新たな核を形成してしまう恐れがあることから、添加するまでに消費された CAP 量を補え、コポリマーを形成しやすいと考えられる条件を選択し、添加時に溶液中に溶けている CAP に対して ABA が 30 mol% になるような濃度で ABA を添加することとした。重合結果を Table 2 に示す。らせん-非らせんの形態ブロック結晶を得ることができたが、生成物の大半は CAP の単独重合で得られていたらせん状リボン結晶であり、OB 成分の含有率も仕込み比よりも低かった。このこと

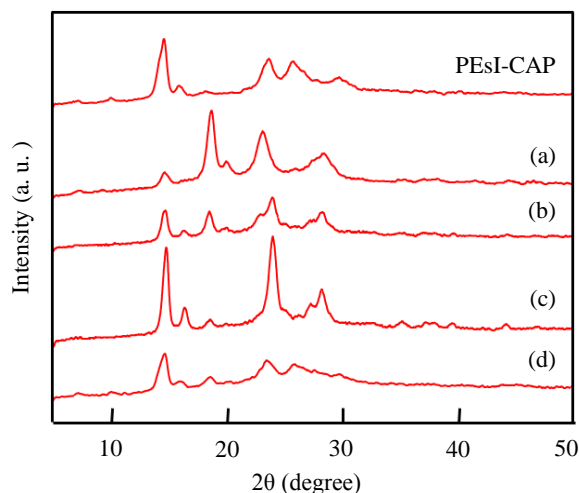


Figure 2 WAXS intensity profiles of PEsi-CAP and PEsi-co-POB ; (a) Run No. 2, (b) Run No. 3, (c) Run No. 4 and (d) Run No. 8

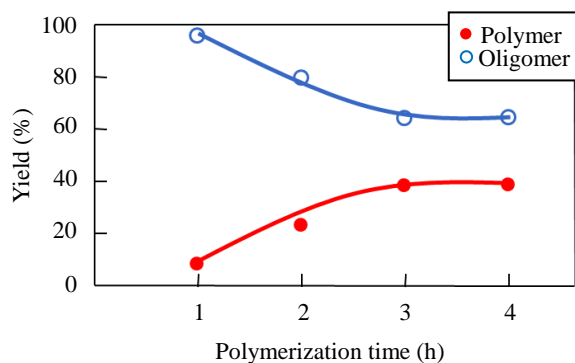


Figure 3 Plots of yield of precipitates and oligomers of PEsi-CAP as a function of polymerization time

から、重合開始から 3 時間では、らせん状リボン結晶の結晶成長ステップが乱れており、結晶成長が起こり難いと推察される。そこで次に、ABA の添加時間を 2 時間として重合を行った。その結果、生成物中のらせ

Table 2 Results of block copolymerization of CAP and ABA ^{a)}

Run No.	Polymerization condition		Total time (h)	Polymer yield (%)	χ_f ^{b)} (mol%)	Content of OB ^{c)} (%)	Morphology
	ABA addition condition						
	Conc. (%)	Time (h)					
7	0.06	3	6	52	20	6	HN ^{d)} , SN ^{e)} , Helical ribbon
8	0.07	2	5	38	23	17	HN, SN, Helical ribbon

a) Polymerizations were carried out at 280°C in DBT at a monomer concentration of 0.5 %. b) Molar ratio of ABA in feed c) OB stands for *p*-oxybenzoyl moiety. d) HN stands for the crystals comprised of a helical block and a non helical block. e) SN stands for spheres with needle-like crystals on the surface.

ん-非らせん形態の結晶 (Figure 1 (c)) の割合は増加し、OB 成分の含有率も仕込み比に近づいた。また、針状結晶部の長さも重合時間 3 時間で添加した際よりも増加し約 500 nm となった。IR スペクトルから、高分子量体のコポリマーが得られたことが分かった。WAXS プロファイルを Figure 2 (d) に示す。生成物に結晶性はあったが、回折ピークは PEI-CAP の回折ピークと一致し、POB に由来する回折ピークは見られなかったことから、針状結晶部は POB ではなくエステルイミドリッチな PEI-co-POB であると推察される。ABA を添加した後、らせん形態を誘起することができない CAP と ABA のコオリゴマーが析出し、ポリエステルイミドのらせん状リボン結晶を核として結晶成長が起こり、このような特異的な構造が形成されたと考えられる。

<まとめ>

ABA とのランダム共重合により、らせん形態を誘起するオリゴマーが生成せず、らせん形態が解消されることがわかった。また、CAP の単独重合途中で ABA を添加することにより、らせん状リボン結晶と非らせん針状結晶が繋がったらせん-非らせんの形態ブロック結晶を調製することができることが分かった。

<参考文献>

- [1] H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, T. Adebahr, *Macromolecules*, 26, 6622, **1993**
- [2] K. Kimura, D. Nakajima, K. Kobashi, T. Uchida, Y. Yamashita, F. Yokoyama, Y. Sakaguchi, *Polym. Adv. Technol.*, 11, 747, **2000**
- [3] S. Yang, L. Zhao, C. Yu, X. Zhou, J. Tang, P. Yuan, D. Chen, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 10460, **2006**
- [4] S. Qu, H. Wang, Z. Yu, B. Bai, M. Li, *New J. Chem.*, 32, 2023, **2008**

Control of Helical Structure of Poly(ester-imide) Crystals by Copolymerization

Takuya OHNISHI¹, Tetsuya UCHIDA², Shinichi YAMAZAKI¹ and Kunio KIMURA¹

(¹ Graduate School of Environmental Science, ² Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University)

Tel & Fax: +81-086-251-8902, E-mail: polykim@cc.okayama-u.ac.jp