

# 芳香族ポリエステルイミド結晶のらせん - 非らせん形態制御

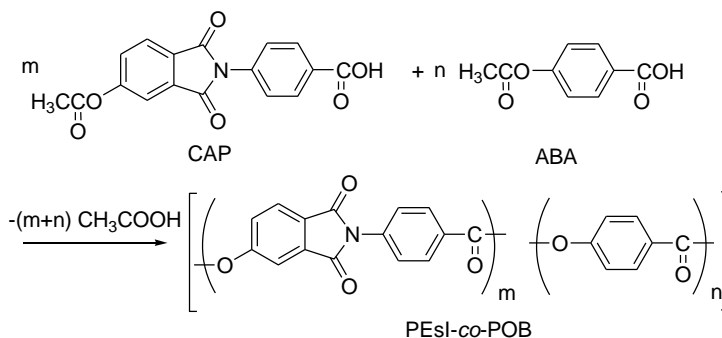
岡山大院環境<sup>1</sup>・岡山大院自然<sup>2</sup> ○大西拓也<sup>1</sup>・内田哲也<sup>2</sup>・山崎慎一<sup>1</sup>・木村邦生<sup>1</sup>

## <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 を逐次的に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た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<sup>[1]</sup>。高性能と成形性との二律背反的な課題を解決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起することで重合と同時に高次構造を形成させる本方法は、高分子の成形性に殆ど左右されない。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、分子量や分子鎖構造といった化学的要因が支配しており、これら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)。



## <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(株))、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〉

まず初めに、CAP と ABA のランダム共重合を行った。結果を Table 1 に示す。CAP の仕込み比が 95 と 90 mol% の共重合においては針状結晶が放射状に成長した生成物が得られ (Fig. 1 (a))、仕込み比が 70、50、ならびに 30 mol% の共重合においてはリボン状の結晶が得られた (Fig. 1 (b))。いずれの場合も、CAP の単独重合で得られたようならせん状リボン結晶は生成しなかった。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、得られた生成物は高分子量体のコポリマーであることが分かった。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) 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 成分含有率は増加した。

WAXS プロファイルを図 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<sup>[2]</sup>、今回得られた PEsI-*co*-POB は結晶性を保持していた。既報の格子定数<sup>[1]</sup>を用いて帰属を行ったところ、OB 含有率が高くなるにつれて PEsI-*co*-POB の回折ピークが多くみられるようになった。CAP 単独重合の場合、析出しら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

Table 1 Results of random copolymerization of CAP and ABA<sup>a)</sup>

Run No.	Molar ratio Polymer (mol%)		Polymer yield (%)	$\chi_f$ <sup>b)</sup> (mol%)	Content of	
	CAP	ABA			OB <sup>c)</sup> (mol%)	Morphology
1	95	5	54	5	12	SN <sup>d)</sup>
2	90	10	58	10	23	SN
3	70	30	42	30	38	SR <sup>e)</sup>
4	50	50	35	50	48	SR
5	30	70	29	70	68	SR
6	0	100	16	100	100	Needle

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

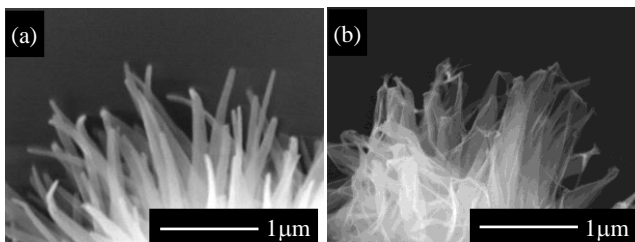


Fig. 1 Morphology of (a) needle-like crystals (Run No. 1) and (b) ribbon-like crystals (Run No. 3) of PEsI-*co*-POB

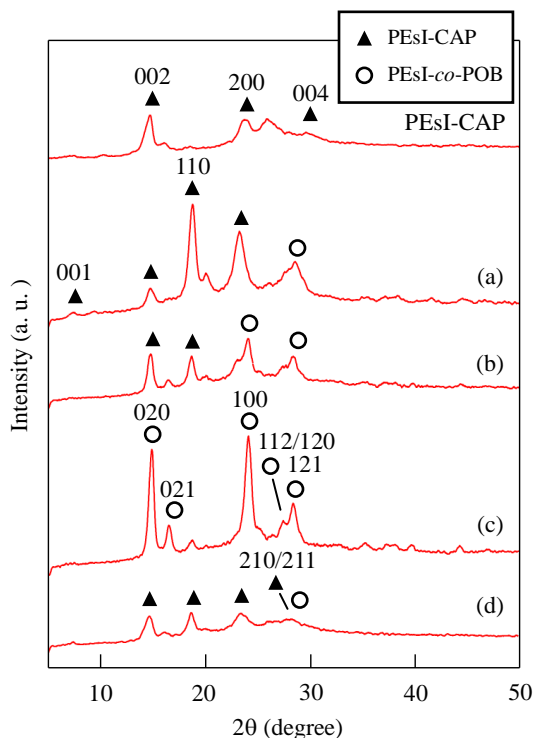


Fig. 2 WAXS intensity profiles of PEsI-CAP and PEsI-*co*-POB ; (a) Run No. 2, (b) Run No. 3, (c) Run No. 4 and (d) Run No. 11

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<sup>13,</sup>  
<sup>41</sup>、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  
ることで bent-core 形状のオリゴマーが形成し  
なかったと考えられる。

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 ABA 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にらせん状リ  
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  
ック結晶が生成すると考えられる。ABA  
の添加条件として、ABA の添加によっ  
て一次核形成が誘起されず、且つ溶液相でオリ  
ゴマーが常に過飽和状態となるように  
設定する必要がある。CAP の単独重合に  
おいて、らせん状リボン結晶は重合開始から 3 時間後  
でも成長を続けていたことから、ABA の添加時間は重合開  
始から 3 時間後とした。ABA の添加濃度については、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 (Fig. 3)。  
ABA 添加時にオリゴマーが過飽和状態となる必要はあ  
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  
を補える濃度とした。重合結果を Table 2 に示す。添加濃  
度 0.06 %、添加時間を 3 時間として重合を行ったところ、  
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 成分含有率も理論値よりも低  
い値となった。そこで次に、ABA の添加時間を重合開始から 2 時間後として重合を行  
った。その結果、生成物中のらせん - 非らせんの形態ブロック結晶 (Fig. 4) の割合は  
増加し、針状結晶部の長さは重合開始から 3 時間で添加した際よりも増加し約 580 nm  
となった。また、OB 成分含有率は理論値に近い値となった。溶液相でオリゴマーが常  
に過飽和状態であれば、らせん - 非らせんの形態ブロック結晶の割合はさらに増加する

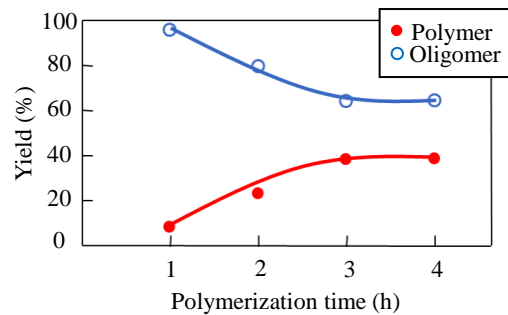


Fig. 3 Plots of yield of precipitates and oligomers of PEI-CAP as a function of polymerization time

Table 2 Results of stepwise addition of ABA during polymerization of CAP<sup>a)</sup>

Run No.	Polymerization condition		Total time (h)	Polymer yield (%)	$\chi_1^b$ (mol%)	Content of OB <sup>c)</sup> (mol%)
	ABA addition condition					
	Conc. (%)	Time (h)				
7	0.06	3	6	52	20	6
8	0.08	2	5	31	25	29
9	0.08	2	4	27	25	28
10	0.16	2, 4	6	23	41	42
11	0.24	2, 4, 6	8	27	51	46

a) Polymerizations were carried out at a initial monomer concentration of 0.5 % and 280°C in DBT. b) Molar ratios of ABA in feed c) OB stands for *p*-oxybenzoyl moiety.

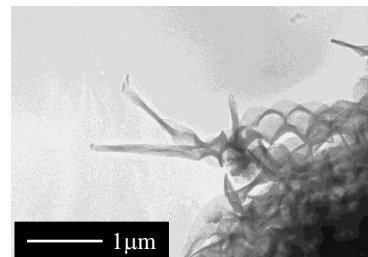


Fig. 4 Morphology of ribbon-like crystals comprising of a helical and a non helical block (Run No. 10) of PEI-co-POB

と考え、重合開始から2、4ならびに6時間と逐次的に ABA を添加して重合を行った。その結果、添加回数が増えたらせん - 非らせんの形態ブロック結晶の割合は増加し、針状結晶部の長さも増加した。しかし、ABA の添加2回目以降では長さの分布にばらつきがあることが分かった (Fig. 5)。これは、2回目以降に ABA を添加した際の新たならせん - 非らせんの形態ブロック結晶の形成と、1回目の ABA の添加で形成したならせん - 非らせんの形態ブロック結晶の針状部の成長が同時に起こったことによると考えられる。このことから、溶液相でオリゴマーが常に過飽和状態であればならせん - 非らせんの形態ブロック結晶を形成することができることが示唆された。WAXS プロファイルを Fig. 2 (d) に示す。生成物に結晶性はあったが、PEsI-CAP ならびに PEsI-co-POB の回折ピークが観察され、POB に由来する回折ピークは見られなかったことから、ならせん針状部は POB ではなくエステルイミドリッチな PEsI-co-POB であると推察される。ABA を添加した後、な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な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。

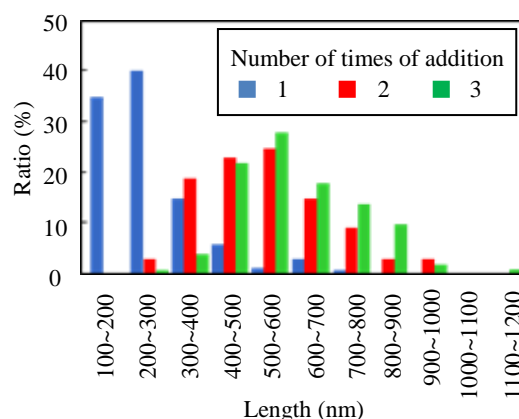


Fig. 5 Distributions of length of needle-part of PEsI-co-POB (Run No. 9~11)

#### <まとめ>

ABA とのランダム共重合により、ならせん形態を誘起するオリゴマーが生成せず、な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 を逐次的に添加することにより、ならせん状リボン結晶とならせん針状結晶が繋がったならせん - 非らせん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 – Non Helical Structure of Poly(ester-imide) Crystals

Takuya OHNISHI<sup>1</sup>, Tetsuya UCHIDA<sup>2</sup>, Shinichi YAMAZAKI<sup>1</sup> and Kunio KIMURA<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Graduate School of Environmental and Life Science, <sup>2</sup> Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, Japan)

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