

重合相変化を用いた ラダー型ポリベンゾイミダゾピロロンの高次構造形成

岡山大院環境 ○穴吹 瑞樹・杉下 智則・山崎 慎一・木村 邦生

要旨

ラダー型ポリベンゾイミダゾピロロン(PIP)は、優れた力学特性や耐熱性を示す究極的な高性能材料として期待されている^[1]。しかし、成形性の乏しさや合成の難しさから材料化が断念されてきた。本研究では重合相変化を利用し PIP を調製した。非等モル条件下で本法を利用し重合を行うと、リボン状、針状の結晶を生成することができた。

1. 諸言

芳香族高分子は力学的物性、耐熱性、対放射線性や耐薬品性など多くの優れた性能を備えているため、高性能材料として幅広く利用されている。高耐久性高分子材料の中でも、完全ラダー型高分子であるポリベンゾイミダゾピロロン(PIP)は分子骨格に芳香環や複素環を有しており、その特異的な梯子構造から、究極的な高性能材料として期待されてきた。しかし、剛直構造ゆえ不溶不融であり成形加工が困難であるという点や、四官能性モノマーを使用するため分子鎖間での反応に伴う架橋の抑制ができず合成自体が難しいという点から、材料化が断念されてきた。

当研究室では、剛直高分子の性能と成型性の二律背反的な問題を解決する新規高性能材料調製法として、重合相変化を利用した高次構造制御に関する研究を行っている。本法は、重合過程にオリゴマーの自己組織化過程を組み込むことで一次構造と同時に高次構造を創製するために、ポリマーの成型性に左右されない高分子材料調製法である。本方法による PIP の調製を考えると、相変化により重合場を液相から固相に変えるために、架橋構造の形成抑制が可能であるとともに、液相中で架橋構造を有するオリゴマーが生成したとしても、結晶化過程の偏析効果により結晶内には取り込まれないために、直鎖状ポリマーの調製が期待できる。従って、本方法を用いることで、上述した PIP の合成上の問題点を克服できると同時に、特異的な高次構造の形成も期待できる。

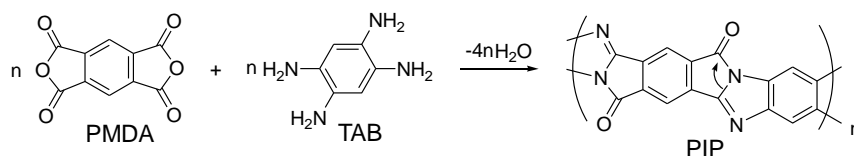
当研究室ではこれまでに、芳香族ジカルボン酸と芳香族テトラアミンから合成されるポリベンゾイミダゾール^[2]や、テトラカルボン酸誘導体と芳香族ジアミンから合成される芳香族ポリイミド^[3]などの半ラダー型剛直高分子の高次構造形成に成功している。

そこで本研究では、重合相変化の結晶化を利用した PIP の合成と高次構造形成を検討したので報告する。

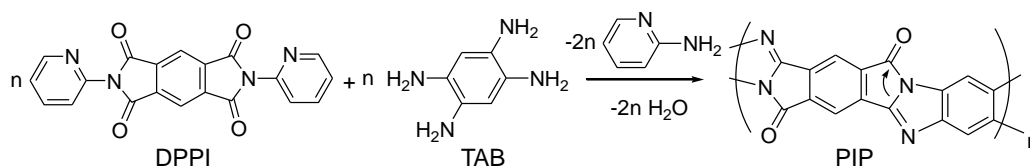
2. 実験

モノマーとして、ピロメリット酸二無水物(PMDA)、*N,N'*-ジ(2-ピリジル)ピロメリットイミド(DPPI)と 1,2,4,5-テトラアミノベンゼン(TAB)を用いた。テトラカルボン酸誘導体と溶媒であるジベンジルトルエン混合物(DBT)、または 1,3,5-トリフェニルベンゼン(TPB)を重合管に仕込み、窒素雰囲気下で昇温してテトラカルボン酸誘導体を溶解させた。溶液が重合温度に到達したら、TAB を添加した。TAB が溶解したら攪拌を止め、静置下で 6 h 重合を行った。析出したポリマーは熱時吸引濾過により回収した。液相に溶解しているオリゴマーは、濾液より回収した。ポリマーとオリゴマーのピロロン環形

成比率(Rpy)は、IR 測定で求めたピロロン環とイミド環の C=O 強度比を用いて次式により算出した。Rpy= $I_{\text{pyrrolone ring C=O}} / [I_{\text{pyrrolone ring C=O}} + I_{\text{imide ring C=O}}]$



Scheme 1 Synthesis of PIP (PMDA/TAB) via dehydration polymerization



Scheme 2 Synthesis of PIP (DPPI/TAB) via imide-exchange polymerization

3. 結果と考察

3-1. 脱水重縮合による PIP の調製

PMDA と TAB を用いた脱水重縮合による PIP の調製を検討した (Scheme 1)。重合結果を Table 1 に示す。350°C で重合を行った結果、得られたポリマーは Fig. 1 に示すような球状微粒子であり非晶性であった (Fig. 5(a))。析出したオリゴマーが二液相分離を経由したものと理解ができる。得られたポリマーの IR 測定による構造解析を行ったところ、ラダー構造に由来するピロロン環の C=O 伸縮が 1749 cm^{-1} に見られピロロン環の形成

Run No.	Polymerization condition		Yield (%)	Morphology
	Solvent	Temp. (°C)		
1	DBT	330	69.6	Sphere
2	TPB	400	31.8	Sphere

^a Polymerizations were carried out at a conc. of 1.0% for 6 h.

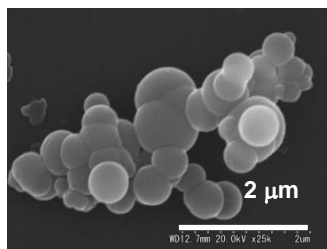


Fig. 1 PIP microspheres prepared in Run No. 1

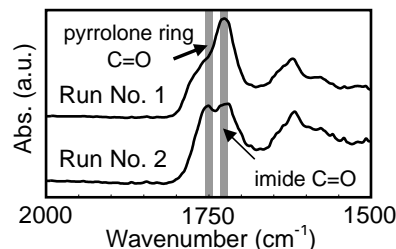


Fig. 2 IR spectra of PIP prepared in Run No. 1 and Run No. 2

は確認されたが、前駆体であるイミド環の C=O 伸縮も 1720 cm^{-1} に見られ、イミド環の脱水閉環によるピロロン環の形成が十分ではないことが分かった (Fig. 2)。環化反応の促進にはより高い重合温度での重合が効果的であることが分かっている。高沸点溶媒である TPB を用いて、400°C で重合を行った。その結果、未環化中間体構造が少ない PIP 球状微粒子を得ることができたが、環化反応は十分には進行しなかった。いずれの重合条件においても球状微粒子が形成されたことから、結晶化を誘起させるためには環化率の増大のみならず、析出するオリゴマー構造の均一性を向上させることが必要である。

3-2. イミド交換重縮合による PIP の調製

これまで、脱水重縮合により PIP の調製を行ってきた。しかし、調製した PIP(PMDA/TAB)は剛直な構造がゆえに環化反応が完了せず、オリゴマー構造の不均一性から二液相分離が誘起され球状微粒子しか生成しなかった。そこで、前駆体であるイミドオリゴマーを析出させることができれば、オリゴマー構造の不均一性が解消されることで結晶化が誘起できるのではないかと考え、イミド交換反応を利用した PIP の調製を検討した。2-ピリジル基を有するイミドとジアミンの反応によって、アミド酸を経由することなくイミドが得られることが知られている (Scheme 2)^[4]。そこで、PMDA に代わり、DPPI

を用いて TAB と重合を行った。結果を Table 2 に示す。その結果、Fig. 3 に示すような表面に板状結晶を有した異形微粒子が析出した。また、重合濃度を 1.0% から 0.6% に変化して重合を行うと、PIP 板状結晶の凝集体が得られた。イミド交換反応を利用することで析出オリゴマーの均一性が増大し、結晶化が誘起されたものの、明瞭な障壁を有する結晶を生成するまでには至らなかった。そこでオリゴマーの不均一性をさらに解消すべく、非等モル条件下での重合を検討した。

3-3. 非等モル条件下のイミド交換重縮合による PIP の調製

当研究室では、ポリイミドの重合相変化を利用した高次構造形成において、官能基間の等モル性を崩すとオリゴマー末端基の構造均一性が増大するために結晶形態が著しく変化することを見出している^[5]。DPPI と TAB 両モノマーの仕込みモル比率 ($\chi = [\text{DPPI}]/[\text{TAB}]$) を 0.6-1.4 と変化させて DBT 中 350°C で重合を行なった。析出したポリマーの形態は、等モル性を崩すことにより著しく変化し、DPPI 過剰系である $\chi = 1.2-1.4$ では表面の粗い球状微粒子が生成し、TAB 過剰系である $\chi = 0.6$ では表面の滑らかな球状微粒子が生成した。形

Table 2 Results of imide-exchange polymerization^a

Run No.	Concentration (%)	Yield (%)	Morphology
3	1.0	35.4	Sphere, S.R. ^b
4	0.6	90.3	S.P. ^c

a Polymerizations were carried out for in DBT at 350°C for 6 h. b Sphere having rough surface c Spherical aggregate of plates

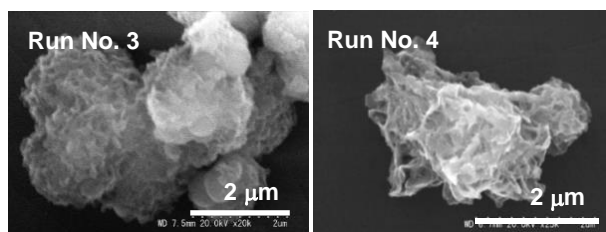


Fig. 3 PIP precipitates prepared in Run No.3 and Run No. 4

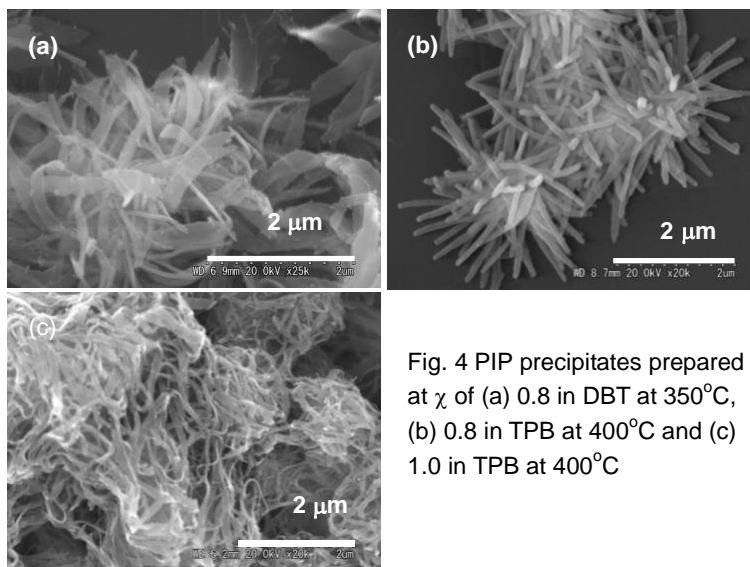


Fig. 4 PIP precipitates prepared at χ of (a) 0.8 in DBT at 350°C, (b) 0.8 in TPB at 400°C and (c) 1.0 in TPB at 400°C

態的な特徴から、これらはオリゴマー結晶化ではなく二液相分離を経由して生成したと理解できる。これに対して、 $\chi=0.8$ においては放射状に成長したリボン状結晶が生成した(Fig. 4(a))。リボン状結晶の長さは約 2-3 μm 、幅は約 0.4 μm 、厚さは約 70 nm であった。さらに非等モル条件下においても、環化反応を促進させるために、TPB 中 400°C で重合を行った。その結果、 $\chi=0.8$ において、放射状に成長した Rpy の高い PIP 針状結晶が生成した(Fig. 4(b))。針状結晶の長さは約 2 μm 、幅は約 0.2 μm であった。また、 $\chi=1.0-1.4$ においてもリボン状結晶が生成した(Fig. 4(c))。TPB を用いて PIP の調製を行うことで、結晶性が向上した(Fig. 5(b))。次に、リボン状結晶が生成した重合系において、ポリマーの形態、ならびに析出ポリマーと液相に溶解しているオリゴマーの Rpy の変化を経時的に調べた(Fig. 6)。その結果、ポリマーの Rpy は重合開始 1h までに急激に増大し、その後は時間とともにわずかに増加した。溶液中の未析出オリゴマーの Rpy も、同様に重合開始 1h までに著しく増大したが、その後は徐々に減少した。重合初期にイミド環含有率の高い

TAB 末端のオリゴマーが析出し、二液相分離が誘起され、球状微粒子が生成する。その後、Rpy の増大したオリゴマーが析出し結晶化が誘起されることでリボン状結晶が形成されることが分かった。

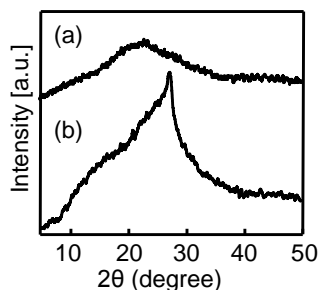


Fig. 5 WAXS intensity profiles of PIP prepared in (a) Run No. 1 and (b) TPB at 400°C at a conc. of 0.6%

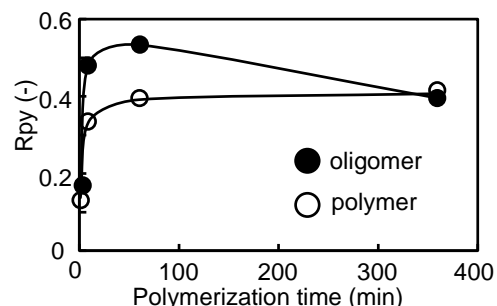


Fig. 6 Plots of Rpy of PIP ribbons prepared from DPPI and TAB at χ of 0.8 as a function of polymerization time.

4. まとめ

重合相変化を利用して PIP の調製を検討した結果、PMDA と TAB をモノマーとした脱水重縮合では二液相分離が誘起され、PIP 球状微粒子が生成した。また DPPI と TAB をモノマーとしたイミド交換重縮合ではオリゴマー構造を均一化させることができ、板状晶が凝集した微粒子が生成した。さらに、等モル性を崩した非等モル条件下で DPPI と TAB の重合を行うことで、PIP のリボン状、ならびに針状結晶を調製することができた。重合相変化を利用することで梯子型高分子である PIP においても高次構造形成が可能であることが分かった。

5. 参考文献

- [1] J. G. Colson, et al., *J. Polym. Sci. Part A-1*, **4**, 59 (1966)
- [2] S. Kohama, et al., *Polymer*, **49**, 1783 (2008)
- [3] K. Wakabayashi, et al., *Polymer*, **52**, 837 (2011)
- [4] T. Takekoshi, et al., *IUPAC 32nd International Symposium on Macromolecules*, 464 (1988)
- [5] K. Wakabayashi, et al., *Macromolecules*, **41**, 1168 (2008)