

重合結晶化を利用した芳香族ポリエステルイミドのらせん - 非らせん形態ブロック結晶の調製

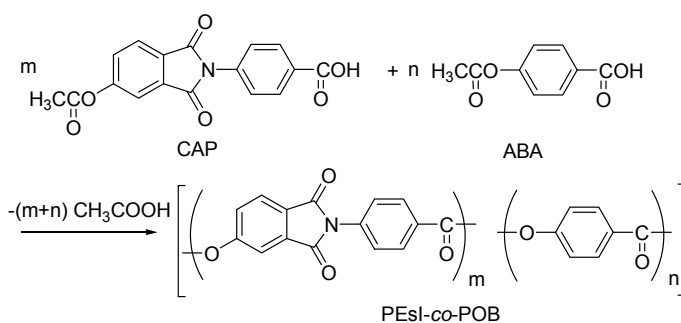
(岡山大院環境¹、岡山大院自然²) ○大西拓也¹、内田哲也²、山崎慎一¹、木村邦生¹

<Abstract>

When the polymerization of *N*-(4-carboxyphenyl)-4-acetoxypthalimide (CAP) was carried out in an aromatic solvent, helical crystals were obtained *via* the crystallization during polymerization. The helical structure disappeared by the random copolymerization of *p*-acetoxybenzoic acid (ABA). When the ABA was added during the polymerization of CAP, the formation of ribbon-like crystals comprised of a helical and a non-helical block morphology. The helical block and the non-helical block were mainly comprised of poly(ester-imide) and copolymer, respectively. This result provides a novel method for the control of helical and non-helical morphology of poly(ester-imide).

<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^[1]。高性能と成形性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 *N*-(4-カルボキシフェニル)-4-アセトキシフタルイミド (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^[2]。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、モノマー濃度 3.0 % 以上では非らせん状 (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 - 非らせん形態制御を検討した (Scheme)。



Scheme 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(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。ABA の仕込み比 (χ_f) が 5 と 10 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))、 χ_f が 30、50、ならびに 70 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 PEsI-co-POB 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含有率 (χ_p) を算出したところ、 χ_f が高くなるにつれて χ_p は増加していた。得られた生成物の 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く、晶癖も不明瞭になることが知られているが^[1]、今回得られた PEsI-co-POB は結晶性を保持しており、明瞭な晶癖を有していた。既報の格子定数^[1]を用いて帰属を行っ

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

Run No.	Molar ratio (mol%)		Polymer yield (%)	$\chi_f^{b)}$ (mol%)	$\chi_p^{c)}$ (mol%)	Morphology
	CAP	ABA				
1	100	0	65	0	0	Helical ribbon
2	95	5	54	5	12	Needle
3	90	10	58	10	23	Needle
4	70	30	42	30	38	Ribbon
5	50	50	35	50	48	Ribbon
6	30	70	29	70	68	Ribbon
7	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) Molar ratios of *p*-oxybenzoyl moiety in precipitates

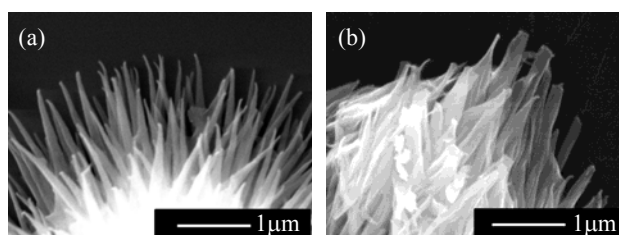


Fig. 1 Morphology of (a) needle-like crystals (Run No. 2) and (b) ribbon-like crystals (Run No. 4) of PEsI-co-POB

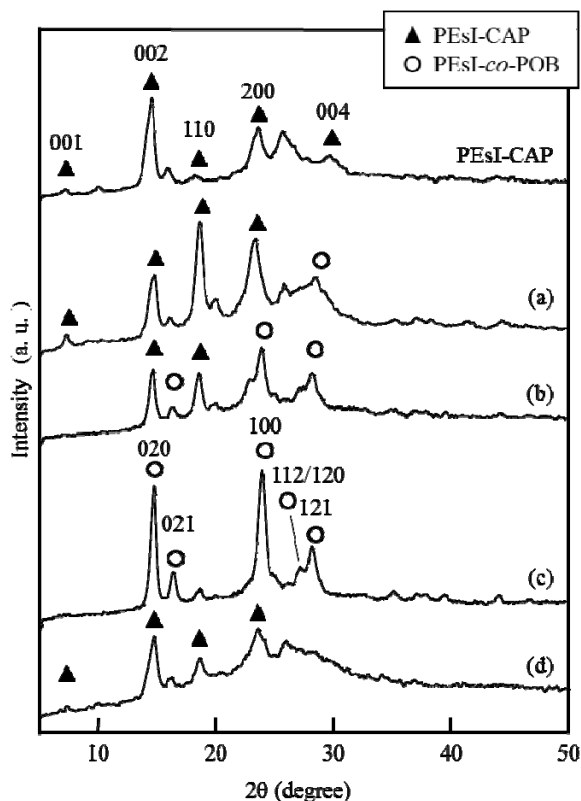


Fig. 2 WAXS intensity profiles of PEsI-CAP and PEsI-co-POB ; (a) Run No. 2, (b) Run No. 4, (c) Run No. 5 and (d) Run No. 11

たところ、 χ_f が 30 mol%までは PEsI-CAP と PEsI-co-POB の回折ピークが見られたが、 χ_f が 50 mol%では PEsI-co-POB の回折ピークのみが見られた。これまでの研究から、らせん形態が発現した際に析出するオリゴマーの分子量は主に 4 量体であることが分かり、この 4 量体オリゴマーは bent-core 形状を有していると考えている。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^[4,5]、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したのは、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せず、らせん形態を誘起できなかったためであると考えられる。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検討した。CAP の単独重合途中に ABA を添加することで、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、らせん形態を誘起せずに非らせん部を形成し、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た。ABA の添加条件は、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参考にして ABA の添加条件を決定した (Fig. 3)。ポリマー収率と溶液中に溶解しているオリゴマー量はともに重合開始から 3 時間で一定となったことから、重合開始から 3 時間以降はオリゴマーが過飽和状態ではないことが分かった。そこで、ABA を添加する時間はオリゴマーが過飽和状態である重合開始から 2 時間後とした。また、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、ABA の添加濃度は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 0.02 %、添加時間を 2 時間として重合を行ったところ、CAP 単独重合と同様にらせん状リボン結晶が生成した。このことから、析出するオリゴマーの形状を変化さ

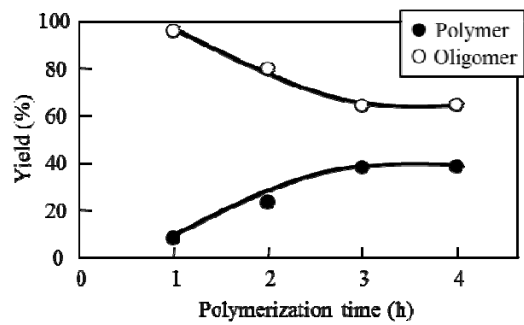


Fig. 3 Plots of yield of precipitates and oligomers of PEsI-CAP as a function of polymerization time

Table 2 Results of addition of ABA during polymerization of CAP^{a)}

Run No.	Polymerization condition			Polymer yield (%)	$\chi_f^{c)}$ (mol%)	$\chi_p^{d)}$ (mol%)
	ABA addition condition		Total time (h)			
	Conc. (%)	Num. of Times ^{b)}				
8	0.02	1	4	31	8	16
9	0.08	1	4	27	26	28
10	0.16	2	6	23	41	42
11	0.24	3	8	27	51	46

a) Polymerizations were carried out at a initial monomer concentration of 0.5 % and 280°C in DBT. b) ABA was added at the interval of 2h. c) Molar ratios of ABA in feed d) Molar ratios of *p*-oxybenzoyl moiety in precipitates.

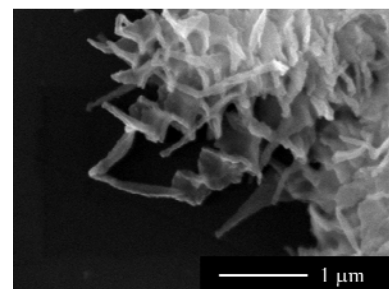


Fig. 4 Morphology of ribbon-like crystals comprising of a helical and a non-helical block (Run No. 11) of PEsI-co-POB

せるには ABA の添加濃度が十分ではないと考えた。そこで、添加濃度を 0.08 % 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 (Fig. 4) 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

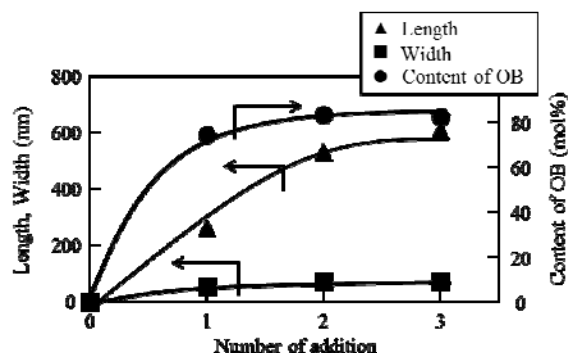


Fig. 5 Plots of length, width and content of OB of non-helical part as a function of number of times of addition

して重合を行った。その結果、添加回数が増えららせん - 非らせんの形態ブロック結晶の割合は増加し、非らせん部の長さも増加した (Fig. 5)。非らせん部の幅は一定であった。また、非らせん部のオキシベンズイル成分含有率を算出したところ、長さと同様に増加していたことから、ABA を添加することにより生成したコオリゴマーがらせん部の先端に供給されて非らせん部を形成し、長さ方向に成長していることが分かった。WAXS プロファイルを Fig. 2 (d) に示す。生成物は結晶性を有していたが、PEsI-CAP の回折ピークのみが観察され、POB に由来する回折ピークは見られなかった。このことから、非らせん針状部は 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、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 を逐次的に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] T. Ohnishi, M. Nakagawa, T. Uchida, S. Yamazaki, K. Kimura, *Proceedings of the 11th Asian Textile Conference*, 151, 2011 [3] K. Kimura, D. Nakajima, K. Kobashi, T. Uchida, Y. Yamashita, F. Yokoyama, Y. Sakaguchi, *Polym. Adv. Technol.*, 11, 747, 2000 [4] S. Yang, L. Zhao, C. Yu, X. Zhou, J. Tang, P. Yuan, D. Chen, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 10460, 2006 [5] S. Qu, H. Wang, Z. Yu, B. Bai, M. Li, *New J. Chem.*, 32, 2023, 2008

Helical and Non-Helical Block Crystals of Poly(ester-imide) prepared by Crystallization during Polymerization

Takuya OHNISHI¹, Tetsuya UCHIDA², Shinichi YAMAZAKI¹ and Kunio KIMURA¹

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

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