

重合結晶化を利用した芳香族ポリアミドの直接重縮合

岡山大学環境学研究科 ○小林健太郎・山崎慎一・木村邦生

要旨

オリゴマーの重合結晶化と結晶内での固相後重合を利用して isophthalic acid (IPA) と *p*-phenylenediamine (PPDA) との直接脱水重縮合を行ったところ、固有粘度 0.37dl/g の高分子量ポリアミド結晶を得ることができた。得られた結晶は板状晶であり、結晶性が非常に高かった。水素結合切断剤として LiCl を添加することで直接脱水重縮合をより効率的に進行させることができ、固有粘度 0.61dl/g の高分子量ポリアミドを調製することができた。

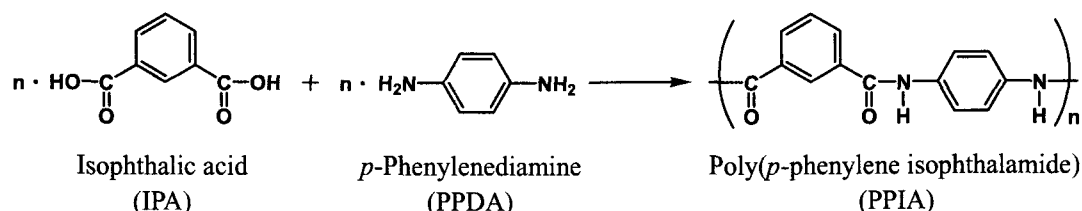
1. 緒言

Kevlar[®]やNomex[®]に代表される芳香族ポリアミドは、主鎖の剛直性に加えて分子鎖間の水素結合により、耐熱性や高強度、高弾性率に優れた高分子材料として工業的に使用されている。

芳香族ポリアミドは一般に、芳香族ジカルボン酸とジアミンとの反応により調製されている。しかしジカルボン酸の反応性が低いため、酸クロリドに誘導し反応させる方法が多用される。しかし、この方法は酸クロリドへの修飾反応を必要とし、また、塩化水素の脱離を伴うといった問題点がある。また、芳香族ジカルボン酸とジアミンを縮合剤存在下で反応させる重合法も報告されているが、モノマーと等モル量の縮合剤が必要である。グリーンポリマーケミストリーの立場から考えると、有害副生成物の抑制、重合工程の簡略化、修飾反応の省略、ならびに省エネルギー化が必要であり、新しい重合方法が望まれる。

近年、3-(4-aminophenoxy)benzoic acidの溶融重縮合の報告がなされ、芳香族カルボン酸と芳香族アミンは高温で脱水縮合反応を起こすことが示された¹⁾。この知見を基に、我々は、*p*-aminobenzoic acidの貧溶媒中における直接脱水重縮合を検討し、高分子量の poly(*p*-benzamide)が調製できることを見出した²⁾。この方法では、ポリマーに対して貧溶媒を用いるために、重縮合反応が進行するとオリゴマーが過飽和状態を経由して結晶化する。その後の結晶内での固相後重合により高分子量のポリアミド結晶が生成する。

そこで本研究では、オリゴマーの重合結晶化と結晶内での固相後重合を利用した isophthalic acid (IPA) と *p*-phenylenediamine (PPDA) の直接脱水重縮合による poly(*p*-phenylene isophthalamide) (PPIA)の調製を検討した。



2. 実験

原料：IPA [Aldrich. Chem. Co. Ltd.製] は昇華精製した。PPDA [大新化成工業(株)製] は工業グレードをそのまま使用した。Therm S-800 (TS8, トリエチルビフェニル混合物) [新日鉄化学(株)製] と Therm S-1000 (TS10, ジベンジルトルエン混合物) [新日鉄化学(株)製] は減圧蒸留し使用した。

重合：まず IPA と溶媒を重合管に入れ、窒素気流下で重合温度まで昇温し加熱し、IPA を完全に溶解させた。その後、PPDA を添加し、静置下で重合を行った。得られた生成物は熱濾過により回収後、*n*-ヘキサンとエタノール及びアセトンで洗浄した。また溶液中に溶けているオリゴマーは、濾液を室温まで冷却後、*n*-ヘキサン中で沈殿させ回収した。

測定：得られた生成物の形態観察は、日立(株)製 S-3500N 形走査電子顕微鏡(SEM)により行った。SEM の加速電圧は 20kV とした。生成物の結晶性の評価は、理学電機社製 X 線回折装置 MiniFlex を用いて行った。重合結晶化物の固有粘度は、オストワルド粘度計を用いて粘度測定法により算出した。測定溶媒に 97%硫酸を使用し、30.0℃の条件で測定した。

3. 結果と考察

IPA が均一に溶解した後に PPDA を添加すると、直ちに脱水反応に伴う水の留出がみられ、添加後 0.5~3 分で重合系が白濁した。その後結晶が成長し、6 時間後には懸濁液となった。直接重縮合の重合結果を Table 1 に示す。いずれの溶媒を用いた場合もオリゴマーの結晶化により、PPIA の結晶を得ることができた。オリゴマーを結晶化させるために貧溶媒を用いているため、2 種モノマーの昇華性の違いにより、系中の官能基間の等モル性が崩れてしまう。そこで昇華性の高い PPDA を過剰に添加した結果、PPDA/IPA のモル比を 1.4~1.5 とした時に PPIA の分子量が最大となることが分かった(Figure 1)。Run No.6 において最も高い固有粘度を示し、0.37dl/g であった。得られた結晶は、薄い板状晶であった(Figure 2)。X 線回折測定をしたところ、アモルファスに起因するハローは殆ど見られず、非常に結晶性が高いことが分かった(Figure 3)。

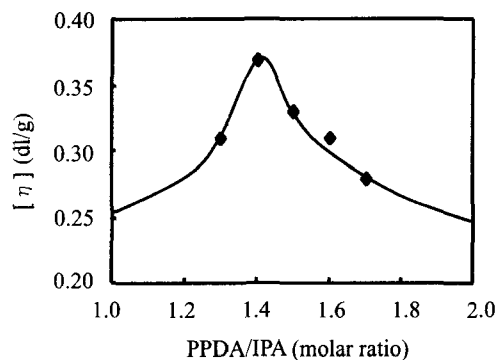


Figure 1. Influence of stoichiometry on polymerization (Run no. 6)

Table 1 Results of polymerization of PPIA ^a

Run No.	Solvent	Temp. (°C)	Conc. (%)	PPDA/IPA (molar ratio)	Yield (%)	[η] ^b (dL/g)	Crystal Morphology
1	TS8	250	10.0	1.0	74.1	0.10	plate
2	TS8	310	5.0	1.0	76.2	0.19	plate
3	TS8	310	10.0	1.0	78.9	0.22	plate
4	TS8	310	10.0	1.5	92.0	0.25	plate
5	TS8	310	10.0	2.0	93.2	0.17	plate
6	TS10	350	20.0	1.4	92.5	0.37	plate

a: Polymerizations were carried out for 6h.

b: measured in concentrated H₂SO₄ at 30°C.

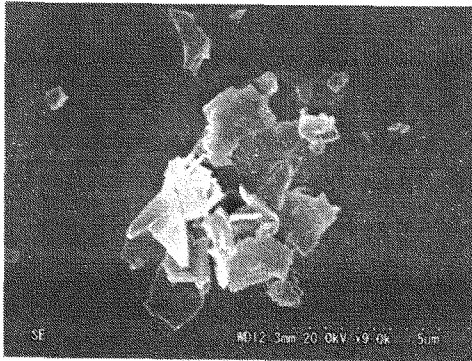


Figure 2. Morphology of PPIA prepared in TS10

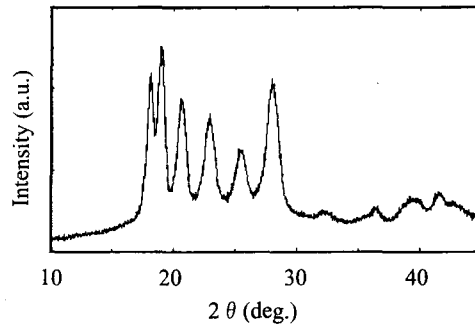


Figure 3. WAXS intensity profile of PPIA crystals prepared in TS10

重合機構を調べるため、最も高い固有粘度を示した Run No.6 の重合条件で、析出したポリマーと溶液中に溶けているオリゴマーを経時的に回収し、その収率と固有粘度を調べた(Figure 4)。

ポリマーの結晶の収率は重合初期に急激に増大し、30分後には一定となった。これに対応してオリゴマー収率は30分までに急激に減少した。オリゴマーの固有粘度は重合を通じてほぼ一定であった。ポリマーの粘度は収率の増加とともに急激に増加し、収率が一定となった30分以降も徐々に増加した。

以上の結果より、重合機構は次のように推察できる。溶液中での反応によりオリゴマーの分子量は増大する。分子量が閾値を超えるとオリゴマーが過飽和な状態を経て析出し、板状結晶を形成する。その後、溶液相からの連続的なオリゴマーの供給により結晶が成長する。オリゴマーの結晶化と同時にオリゴマー間で重合が起こり、分子量が増加する。その後、溶液相からのオリゴマーの供給は停止するが、固相内での後重合が徐々に進行することにより分子量の高いPPIAが生成する。

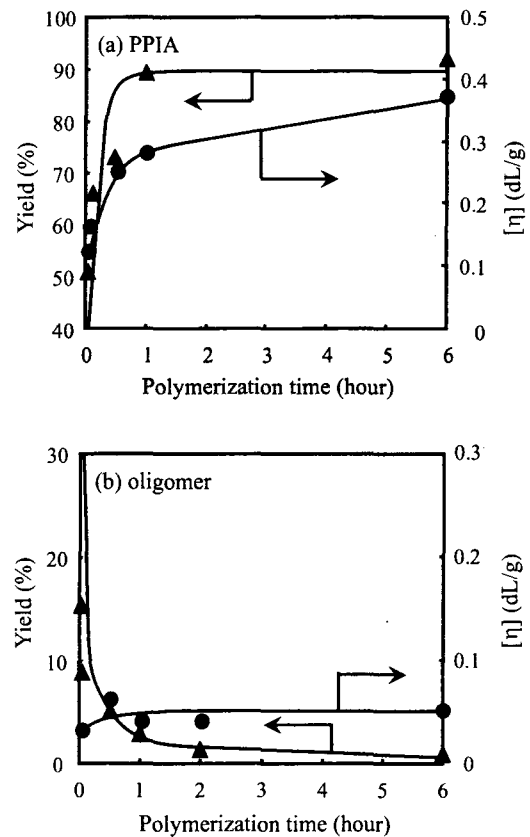


Figure 4. Plots of yield and intrinsic viscosity of (a) PPIA and (b) oligomer as a function of polymerization time

Table 2 Results of polymerization of PPIA with LiCl^a

Solvent	Temp. (°C)	Monomer Conc. (%)	PPDA/IPA (molar ratio)	LiCl/IPA (molar ratio)	Yield (%)	
					Total (Crystal/Others)	[η] ^b (dl/g) Crystal / Others
TS10	350	20.0	1.4	0	92.5 (92.5/0)	0.37 / -
				0.05	90.5 (65.2/25.3)	0.32 / -
				0.66	78.5 (19.7/59.1)	0.61 / 0.32
				1.65	64.0 (0/64.0)	- / 0.16

a: Polymerizations were carried out for 6h.

b: measured in concentrated H₂SO₄ at 30°C.

次に、固相重合をより効率よく進行させるため、水素結合切断剤としてLiClを添加した。その重合結果をTable 2に示す。本実験で用いた重合溶媒は極性が低いためLiClが溶解しにくい。そのため、LiClの添加量の増加に伴い、形態の不明瞭な固体の生成が見られた。LiCl/IPAのモル比が0.66のとき、固有粘度が0.61dl/gと高分子量のPPIA結晶が得ることができた。

この条件において、ポリマー結晶の収率と固有粘度の経時変化を調べた(Figure 5)。重合開始1時間から6時間の固有粘度の増加量をFigure 4(a)と比較すると、LiClを添加することで結晶内での固相重合がより効率的に進行したと考えられる。

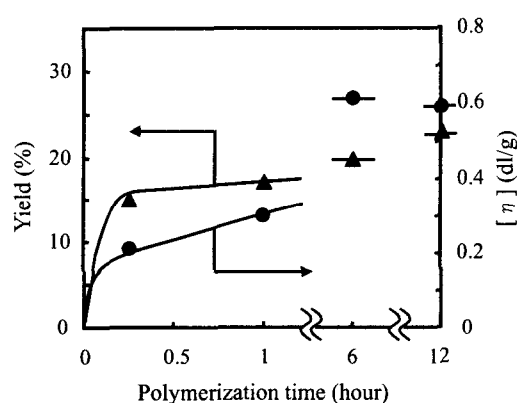


Figure 5. Plots of yield and intrinsic viscosity of PPIA crystals prepared with LiCl as the function of polymerization time

4. 結論

オリゴマーの重合結晶化と結晶内での固相後重合を利用した直接脱水重縮合により、固有粘度が0.37 dl/gのPPIAを得ることができた。さらに、水素結合切断剤としてLiClを用いることで直接脱水重縮合をより効率的に進行させ、固有粘度が0.61dl/gと高分子量のPPIAを得ることができた。

5. 謝辞

PPDAを提供いただいた大新化成工業(株)に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) Yang G.; Jikei M.; Kakimoto M. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5964
- 2) K Kobayashi; S Yamazaki; K Kimura. *Polymer Preprints Japan*, **2005**, *54*(1), 304