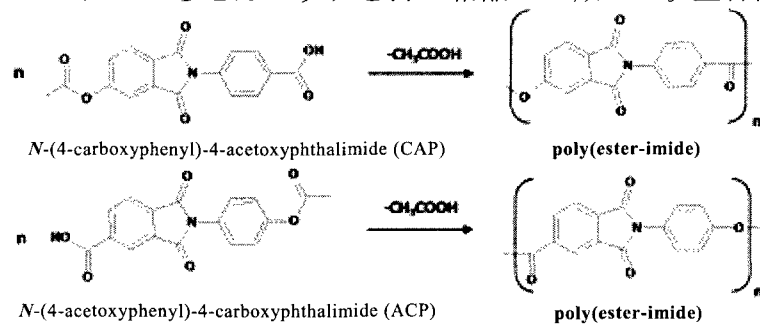


らせん状芳香族ポリエステルイミドの調製 — 重合濃度が形態に及ぼす影響 —

岡山大学院環境¹・岡山大学院自然² ○大西拓也¹・中川美紀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) を利用して重合することによって、らせん状のポリエステルイミド結晶が生成することを見出した(Scheme)。イミドに対して逆方向のエステル結合を与える *N*-(4-アセトキシフェニル)-4-カルボキシフタルイミド (ACP) を重合すると、らせん状の結晶は生成せず、生成ポリマーの晶癖は不明瞭なものであった。CAP から生成したらせんのピッチは 280°C で 300nm、330°C で 1.3μm と重合温度の上昇に伴って増大した。らせん形態は重合濃度によっても変化し、重合濃度 0.5% で 300nm、3.0% で 600nm のらせんピッチを持つ結晶が生成した。重合濃度 5.0% では繊維状結晶の先端にのみらせんがみられ、らせんピッチは 250nm となった。重合温度及び重合濃度を変化させることによって、らせん構造の制御が可能である。



Scheme Synthesis of poly(ester-imide)

1 緒言

全芳香族ポリエステルイミドは、ポリエステルとポリイミドの性質を併せもち耐熱性や力学特性に優れた高性能高分子材料として期待される^[1]。しかし、全芳香族ポリエステルイミドは不溶不融性ゆえに成形性に乏しく、材料として利用するのは困難である^[2]。我々は、この性能と成形性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芳香族高分子の高次構造形成法に関する研究を行ってきた。重合過程で相変化を誘起し高次構造を同時に創製する本方法は、重合と成型加工を同時に行う高分子材料調製法と位置づけられる。そこで、本研究では、イミド結合内包型芳香族アセトキシカルボン酸をモノマーとし、先述した重合方法を利用したポリエステルイミドの高次構造制御を検討した。

2 実験

重合管にジベンジルトルエン混合物(Barrel Therm 400、松村石油株)、ならびに所定量のモノマーを仕込み、窒素雰囲気下で昇温を開始した。昇温過程で、攪拌によりモノマーを完全に溶解させた後、所定の濃度と温度で静置下において4時間重合した。析出した生成物は、放冷時のオリゴマーの付着を避けるために熱時吸引濾過により回収し、*n*-ヘキサンとアセトンにより洗浄した。

3 結果と考察

(1) 重合温度の影響

重合濃度を 0.5% として重合を行った結果を Table 1 に、析出したポリマーの形態を Fig. 1 に示す。重合温度 280°C ではモノマーに CAP を用いた系、ACP を用いた系ともにポリマーが生成した。CAP ではらせん状結晶が生成した(Fig. 1-(c)) が、ACP ではらせん状結晶は生成せず、球状微粒子の表面に板状結晶が積層したような異型微粒子が観察された(Fig. 1-(d))。この結果より、エステル結合の向きがらせん構造の生成に影響していることが考えられる。

Run No. 3 で、溶液中から回収したオリゴマーを MALDI-TOF MS によって分析した結果、3 量体までのオリゴマーが検出された。このことより、4 量体以上のオリゴマーが析出して結晶を形成し、その後結晶内で重合が進行して高分子量体のポリエステルイミドが生成したと考えられる。

Table 1 Results of polymerization of CAP and ACP

Run No.	Polymerization condition ^(a)		Yield [%]	T ₁₀ ^(b) [°C]	Morphology
	Monomer	Temp [°C]			
1	CAP	330	30	542	helical ribbon
2		300	42	549	helical ribbon
3		280	27	525	helical ribbon
4		260	16	265	slab, sphere
5	ACP	280	40	408	SP ^(c) , slab

(a) Polymerizations were carried out in DBT at a conc. of 0.5% for 4h. (b) 10% weight loss temperature measured on a TGA at the scanning rate of 10°C/min in N₂. (c) SP stands for spheres having plate-like crystals on surface.

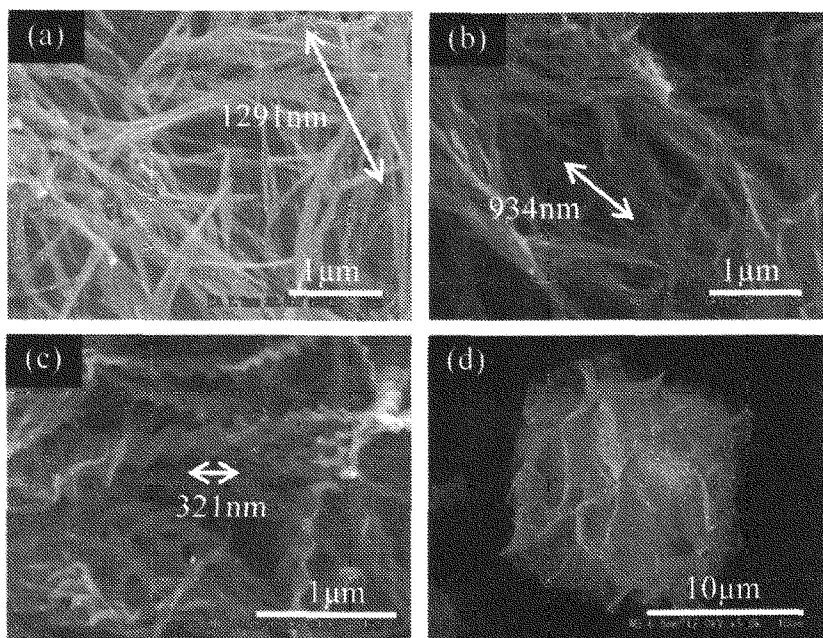


Fig. 1 Poly(ester-imide) precipitates prepared in (a) Run No. 1, (b) Run No. 2, (c) Run No. 3 and (d) Run No. 5.

これまでの研究で、アキラルな bent-core 型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^[3,4]。そこで、4 量体オリゴマーの分子形状を計算した結果、Fig. 2 に示すようにらせんを与えない ACP オリゴマーに対して、らせん状結晶を与える CAP オリゴマーは bent-core 形状をしていることが推察される。高温重合時のオリゴマー分子形状とは異なると推察されるが、bent-core 形状に由来して超分子キラリティーが誘起され、結晶化と後重合によってらせん状構造が発現した可能性が考えられる。

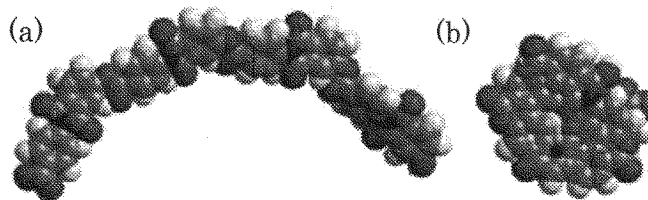


Fig. 2 Estimated shape of (a) CAP tetramer and (b) ACP tetramer.

らせん状結晶が得られた CAP を用いた系で、重合温度を 260°C から 330°C まで変化させたところ、16% から 42% の収率でポリマーが得られた。得られたポリマーの形態は、重合温度 260°C の条件では晶癖は不明瞭であった。280°C から 330°C の条件では、Fig. 1(a) から (c) に示すようならせん状結晶が得られた。らせんのピッチ、平均幅及び長さの重合

温度による変化を Fig. 3 に示す。重合温度 280°C で生成したらせん状結晶は、平均幅 243nm、長さ 3.60 μ m、ピッチ 321nm であった。

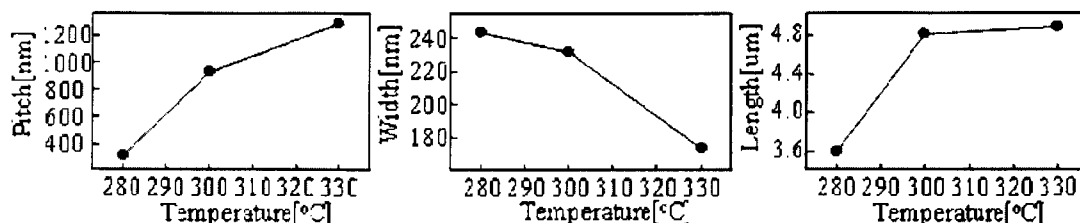


Fig. 3 Temperature dependence of helical pitch, width and length.

重合温度が上昇すると、ピッチについては 300°C では 934nm、330°C では 1291nm となり増大した。また、平均幅については 300°C では 231nm、330°C では 173nm と減少し、長さについては 300°C では 4.81 μ m、330°C では 4.89 μ m と増大した。

らせん構造をより詳細に検討するために、Run No. 2 のポリマーについて透過型電子顕微鏡観察を行った結果を Fig. 4(a) に示す。また、この結晶に対して電子線を垂直に入射して得られた制限視野電子線回折図形を Fig. 4(b) に示す。円筒対称な繊維図形ではなく、シャープな回折点が観察され、結晶性が非常に高いことが分かった。既報である斜方晶系の格子定数^[3]を用いて指数付けを行ったところ、赤道方向に 200、子午線方向に 001 が見られ、このことから分子鎖がらせん状結晶の長さ方向に配向していることが分かった。赤道方向に見られた 200 反射を用いた暗視野像と 001 反射を用いた暗視野像を観察した結果を Fig. 4(c) と (d) にそれぞれ示す。200 反射を用いた暗視野像からは、結晶長軸と垂直方向に等間隔で明るい縞が観察された。一方、001 反射を用いた暗視野像からは、結晶長軸方向に結晶の中心部に明るい筋が見られた。これらのことから、分子鎖は結晶の長さ方向に配向し、規則的なピッチを持ってらせんを巻いていることが明らかとなった。

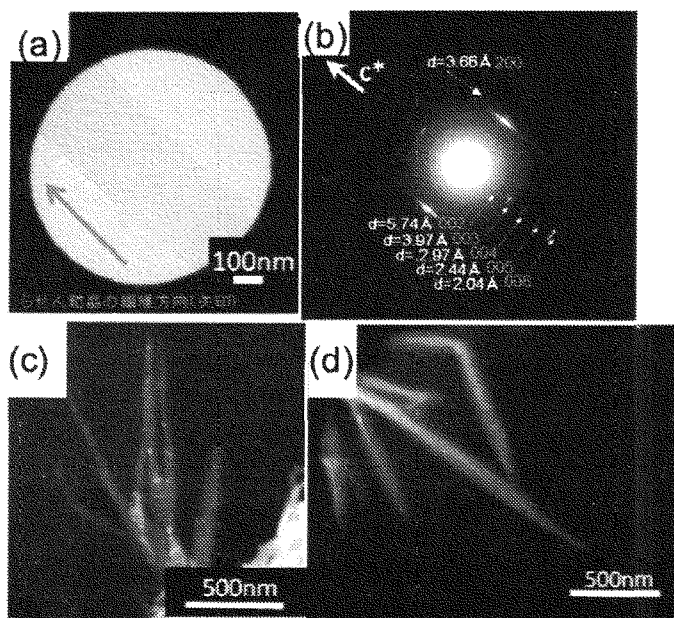


Fig. 4 (a) TEM images of helical ribbon and (b) its corresponding SAED pattern obtained in the circled area. Dark-field image taken by using (c) 200 and (d) 001 reflection

(2) 重合濃度の影響

重合温度を 280°C で固定し、重合濃度を 0.5% から 5.0% まで変化させて重合を行った結果を Table 2 に、生成したポリマーの形態を Fig. 5 に示す。重合濃度の増大とともに収率は 14% から 86% まで増加した。重合濃度 0.5% の条件ではスラブ状結晶や不明瞭な結晶も生成したが、重合濃度の増大とともにらせん状結晶や表面に針状結晶を有する微粒子が多く見られた。

Table 2 Results of polymerization at various concentrations^(a)

Run No.	Polymerization condition		Yield [%]	T ₁₀ ^(b) [°C]
	Conc. [%]	Temp. [°C]		
3	0.5	280	14	428
6	1.0	280	25	467
7	3.0	280	75	478
8	5.0	280	86	481

(a) Polymerizations were carried out in DBT at 330°C for 4h. (b) 10% weight loss temperature measured on a TGA at the scanning rate of 10°C/min in N₂.

重合濃度 0.5% の条件では、らせんピッチは 321nm であったが、1.0% では 417nm、3.0% では 614nm と重合濃度の増加に伴いらせんピッチも増大することが分かった。重合濃度を 5.0% まで増大させると、得られた結晶の先端部のみがらせん形態となっているもの多く見られた。重合濃度が高い場合、重合初期に析出するオリゴマーの重合度が低く、bent-core 型のオリゴマーが生成しなかったためにらせん状結晶が形成しなかったためと考えられる。

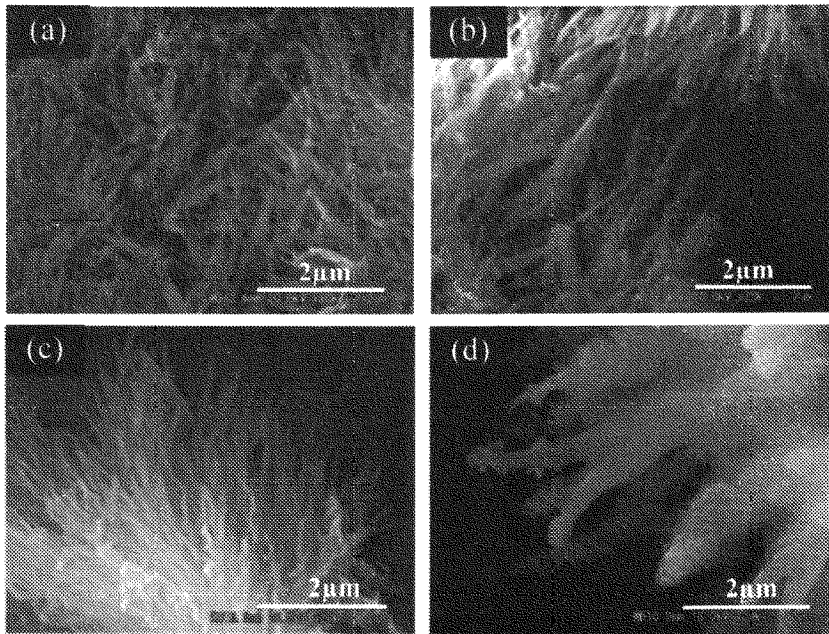


Fig. 5 Poly(ester-imide) helical crystals prepared at concentrations of (a) 0.5%, (b) 1.0%,

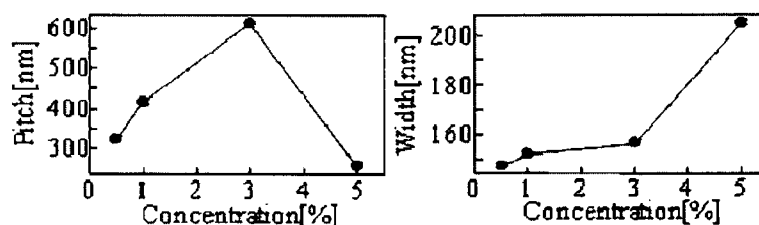


Fig. 6 Concentration dependence of helical pitch and width.

4 まとめ

CAP をジベンジルトルエン混合物中で重合すると、オリゴマーの結晶化を経由してポリエステルイミドのらせん状結晶が生成することを見出した。らせんのピッチは重合温度と重合濃度に依存しており、重合温度が高いほど、また重合濃度が高いほどピッチは増大した。重合濃度 5.0% の条件においてはこれまでの傾向とは異なり、繊維状結晶の先端だけがらせん状となっているものが観察された。析出するオリゴマーの重合度がらせん状結晶の形成に影響を与えている可能性が示唆された。

5 参考文献

- [1] K. Kimura, S. Kohama, S. Yamazaki, *Polym. J.*, 38, 1005, 2006. [2] H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, T. Adebahr, *Macromolecules*, 26, 6622, 1993. [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.