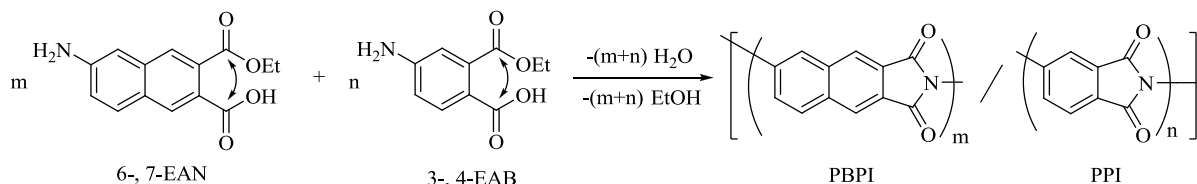


重合相変化を利用したポリ(4-ベンズフタルイミド)の調製と 共重合が高次構造に及ぼす影響

岡大院環境¹・岡大院自然² ○澤居隆史¹・内田哲也²・山崎慎一¹・木村邦生¹

〈要旨〉3-エトキシカルボニル-6-アミノ-2-ナフトエ酸 (6-EAN)、ならびに 3-エトキシカルボニル-7-アミノ-2-ナフトエ酸 (7-EAN)をジベンジルトルエン混合溶媒中高温で重合したところ、自己縮合型ポリイミドであるポリ(4-ベンズフタルイミド) (PBPI)の棒状結晶や鈹屑状結晶が生成し、用いるモノマーの構造異性によって、PBPI の高次構造が異なることが分かった。これらの生成物は高い結晶性を示した。EANに2-エトキシカルボニル-4-アミノ安息香酸 (4-EAB)、或いは 2-エトキシカルボニル-3-アミノ安息香酸 (3-EAB)をそれぞれ共重合すると、共重合体の鈹屑状結晶や球状粒子が生成し、モノマーの構造異性や共重合比率によって高次構造を制御することができた。



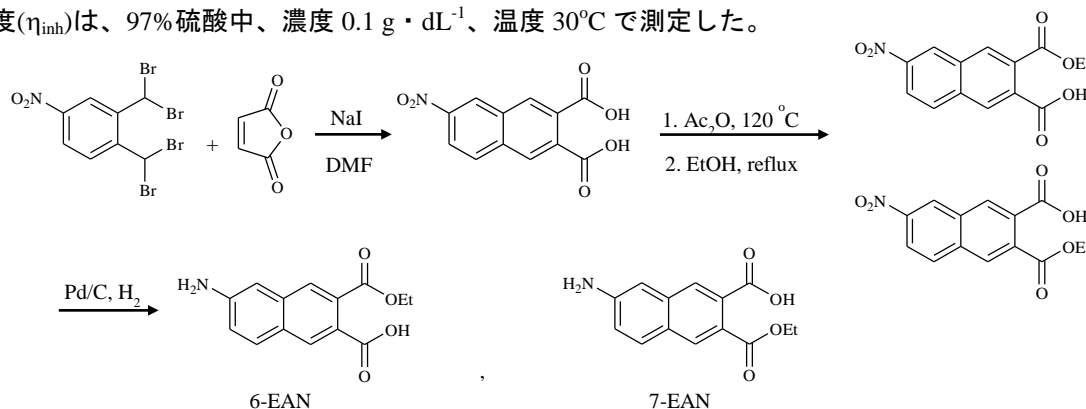
〈緒言〉ポリイミドは高性能高分子として広く利用されており、多種多様な構造のポリイミドが合成されている^[1]。これらポリイミドは、テトラカルボン酸誘導体とジアミン誘導体との重合により調製されている。自己縮合型モノマーを用いると、官能基間の等モル性などの問題等がないことに加えて、分子鎖に方向性を付与することができるために、性能の向上や新機能の発現といった観点から興味もたれる。しかし、自己縮合型モノマーによるポリイミド調製の報告例は少ない^[2-9]。一般に、アミノ基を有する酸無水物は、その反応性の高さから精製が難しく、高純度モノマーを調製することが困難である。よって、酸無水物ではなく、ジカルボン酸やモノエステルカルボン酸を用い、縮合剤を用いた重縮合が検討されている。

当研究室では、重合相変化を利用したポリイミドの高次構造制御について報告してきた^[10-15]。ポリマーに対して貧溶媒を用い、高温静置下で重合することにより相分離が誘起され、低分子量オリゴマーが自己組織化することによって高次構造が形成される。結晶化により生成したオリゴマー結晶内では固相重合が進み、また、二液相分離によって生成した濃厚相液滴内では末端官能基濃度の効果により重合が進むことで形態を保持したまま最終的に高分子量材料が得られる。この方法を用いてこれまでにアミノフタル酸モノエステルの高温重合により、ワンポッドで自己縮合型ポリイミドであるポリ(4-フタルイミド)(PPI)のナノリボンを調製することに成功している。

そこで本研究では、PPIより π 電子共役系が広がったナフタレン環から成る自己縮合型ポリイミドであるPBPIに着目し、重合相変化を利用した高次構造形成について検討した。また、PPIとの共重合が高次構造形成に及ぼす影響についても検討した。

〈実験〉Scheme 1 に従い、モノマーである 6-EAN と 7-EAN を合成した。3-EAB 及び 4-EAB は既報に従って合成した^[10]。円筒状の重合管にジベンジルトルエン混合物(DBT; バーレルサーム

400, 松村石油(株)製)を入れ、窒素雰囲気下で昇温した。330°Cに到達したところで重合濃度が2%となるようにモノマーを添加し、攪拌により溶解させた。モノマーが溶解したら攪拌を停止し、静置下で6時間重合を行った。析出した生成物は熱時濾過により取り出した。生成物の特性粘度(η_{inh})は、97%硫酸中、濃度 $0.1 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$ 、温度 30°C で測定した。



Scheme 1 Synthesis of 6-EAN and 7-EAN

〈結果・考察〉いずれの重合系においても、モノマー添加後から3分程度で溶液が白濁になり、6時間後には37-80%の収率で析出物が得られた。重合結果をTableに示す。IR測定結果(Fig.1)より1775, 1715, 1342 cm^{-1} にイミドに特有な吸収が見られ、1500 cm^{-1} 付近にナフタレン環及びベンゼン環由来の芳香環C=C伸縮が確認できることからPBPI及びPBPI-co-PPIの生成を確認した。しかし、僅かではあるが、1844 cm^{-1} に酸無水物に起因する吸収が見られ、生成物の特性粘度(η_{inh})が0.05-0.62 dL/g であることから、分子量はそれほど高くないと考えられる。窒素雰囲気中での10%重量減少温度は564°C以上と高く、中には678°Cと非常に耐熱性に優れるものも見られた。

6-EANと7-EANともにPBPIを与えるが、6-EANの重合ではPBPIの棒状結晶(Fig.2(a))が生成したのに対し、7-EANを用いた場合には鱗片状結晶の球状凝集体(Fig.2(e))が生成し、晶癖が全く異なっていた。棒状結晶の表面には、長さ方向に垂直にラメラ晶の積層構造が見られ、らせん転位による成長が示唆される。このようなモノマーの構造異性によって生成物形態が異なる現象はPPIでは見られておらず、PBPIにおける特徴的な現象である。環化したイミドオリゴマーが結晶化すると、構造異性の差異は解消されて生成物の高次構造には反映されないはずである。しかし、EANの重合において、カルボキシル基とエステル基との間の脱アルコール反応による無水物の生成とその後のアミンによる付加反応だけでなく、カルボキシル基、ならびにエステル基とアミンとの縮合反応も進行する。ナフタレン環によってオリゴマーの溶解性が低下

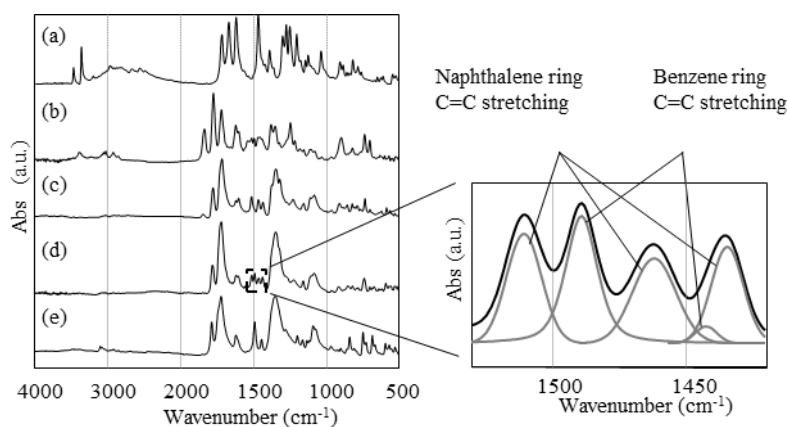


Fig. 1 IR spectra of (a) 6-EAN, (b) oligomers recovered from solution (Run No.1), (c) PBPI (Run No. 1), (d) PBPI-co-PPI (Run No. 3) and (e) PPI (Run No.5).

しているために、イミドオリゴマーのみではなく、前駆体であるアミド酸オリゴマーやアミドエステルオリゴマーが析出し、結晶を形成する可能性がある。いずれの反応が支配的であるかは反応速度の詳細な検討などが必要であるが、7-EAN と 6-EAN の重合により析出したオリゴマー構造に差異が生じ、形態が異なると推察される。

Table Results of Polymerization ^a

Run No.	Polymerization condition		Yield (%)	χ_p^c (mol%)	T_{10}^d (°C)	η_{inh} (dL/g)	Morphology
	Monomer	χ_f^b (mol%)					
1	6-EAN	100	71	100	615	0.26	Rod
2	6-EAN	70	75	78	647	0.44	Lath
3	&	50	75	58	634	0.62	Unclear
4	4-EAB	30	80	57	608	0.05	Sphere
5	4-EAB	0	55	0	678	- ^e	Ribbon
6	7-EAN	100	61	100	621	0.26	Lath
7	7-EAN	70	56	76	613	0.36	Lath
8	&	50	45	59	585	0.49	Lath
9	3-EAB	30	37	45	564	0.59	Lath
10	3-EAB	0	50	0	652	-	Ribbon

a) Polymerizations were carried out at 330°C for 6h at a concentration of 2.0% in DBT. b) Molar ratio of EAN in feed. c) Molar ratio of PBPI moiety of precipitates. d) Temperature of 10% weight loss recorded by a TGA with a heating rate of 10°C · min⁻¹ in nitrogen. e) insoluble

次に、PBPI と PPI の共重合を検討した。生成物中の PBPI 共重合比率(χ_p)を、IR スペクトルのナフタレン環及びベンゼン環の C=C 伸縮強度を基に算出したところ、すべての共重合系において χ_p は EAN の仕込み共重合比率(χ_f)より大きな値となった。ナフタレン環を多く含んだオリゴマーの方が溶解性が低くなり、優先的に析出したためと考えられる。6-EAN と 4-EAB を共重合した場合には、 χ_f を 30、50、70 mol% と変化させるに従って鱗片状結晶から不明瞭な形態、球状微粒子 (Fig.2(b)-(d)) と生成物の高次構造が大きく変化した。X 線回折測定 (Fig. 3) から、共重合体 (PBPI-co-PPI) の結晶性は PBPI と PPI より低下する。PBPI-co-PPI においては、 $2\theta = 13.3$ と 27.1° に PBPI と PPI には見られない特有な回折が現れた。PPI 成分が増加することによって、 $\chi_f =$

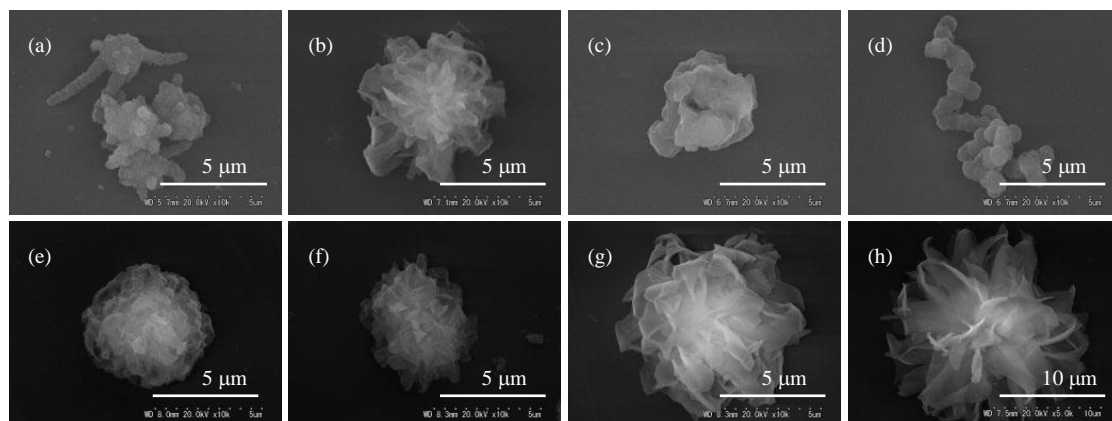


Fig.2 PBPI and PBPI-co-PPI precipitates prepared in (a) Run No.1, (b) Run No.2, (c) Run No.3, (d) Run No.4, (e) Run No.6, (f) Run No.7, (g) Run No.8, (h) Run No.9.

50mol%ではオリゴマーの結晶化能が低下するために高次構造が不明瞭となり、 $\chi_f = 70\text{mol}\%$ ではオリゴマーの凝固点が重合温度以下となることで二液相分離が誘起されたために球状微粒子が生成したと理解できる。7-EAN と 3-EAB を共重合した場合は、生成物はすべて明瞭な晶癖を示し(Fig. 2 (f)-(h))、 $\chi_f = 30\text{mol}\%$ ではPBPIとほぼ同様な鉋屑状結晶の球状凝集体であったが、 χ_f の増加に伴い大きな鉋屑状結晶となった。共重合の場合においても、前述したEANの構造異性によってPBPI-co-PPIの高次構造に違いが見られた。

DSCによって、PBPIならびにPBPI-co-PPIの熱的挙動を測定したところ、いずれのポリマーも分解開始温度である 500°C 以下には融点とガラス転移点を示さなかった。

〈結論〉重合相変化を利用することで、自己縮合型ポリイミドであるPBPIをワンポッドで調製することができた。6-EAN、7-EANをモノマーとして用いた場合の生成物はそれぞれ棒状結晶や鉋屑状結晶であった。モノマーの構造異性によって、PBPI結晶の形態が異なることが分かった。PBPI-co-PPIでは鉋屑状結晶や球状微粒子が得られ、それらはモノマーの構造異性と共重合比率に依存していた。

〈参考文献〉

- [1] 日本ポリイミド・芳香族高分子研究会編：最新ポリイミド，NTS (2010)
- [2] X.-Q. Liu, K. Yamanaka, M. Jikei, M. Kakimoto, *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 3885.
- [3] J. K. Im, J. C. Jung, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **2000**, *38*, 402.
- [4] Z. Y. Wang, Y. Qi, T. P. Bender, J. P. Gao, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 764.
- [5] T. P. Bender, Y. Qi, J. P. Gao, Z. Y. Wang, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 6001.
- [6] J. K. Im, J. C. Jung, *Polym. Bull.*, **1998**, *41*, 409.
- [7] J. K. Im, J. C. Jung, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **1999**, *37*, 3530.
- [8] J. K. Im, J. C. Jung, *Polym. Bull.*, **1999**, *43*, 157.
- [9] P. Thiruvassagam, D. Venkatesan, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure and Applied Chem.*, **2009**, *46*, 419.
- [10] K. Wakabayashi, T. Uchida, S. Yamazaki, K. Kimura, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 4607.
- [11] K. Kimura, J.-H. Zhuang, K. Wakabayashi, Y. Yamashita, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 6292.
- [12] K. Wakabayashi, T. Uchida, S. Yamazaki, K. Kimura, K. Shimamura, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 239.
- [13] K. Wakabayashi, S. Kohama, S. Yamazaki, K. Kimura, *Polymer*, **2007**, *48*, 458.
- [14] K. Wakabayashi, T. Uchida, S. Yamazaki, K. Kimura, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2011**, *212*, 159.
- [15] K. Wakabayashi, T. Uchida, S. Yamazaki, K. Kimura, *Polymer*, **2011**, *52*, 837.

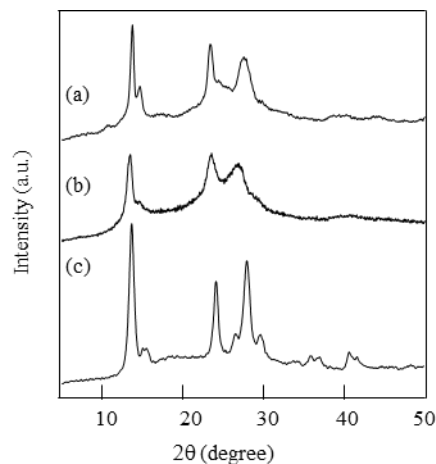


Fig. 3 WAXS intensity profiles of (a) PBPI (Run No. 1), (b) PBPI-co-PPI (Run No. 3) and (c) PPI (Run No. 5).