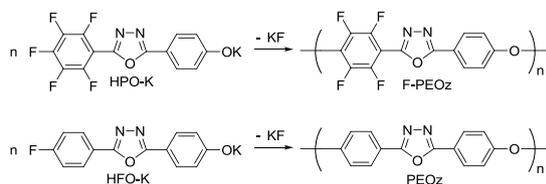


# 重合相変化を利用したポリエーテルオキサジアゾールの高次構造制御 —高次構造形成に与えるフッ素原子の影響—

岡山大院環境 ○大西潤・山崎慎一・木村邦生

## [要旨]

2,3,5,6-テトラフルオロ-1,4-フェニレン基を有するフッ素含有芳香族ポリエーテルオキサジアゾール (F-PEOz) とフッ素原子を含まないポリエーテルオキサジアゾール(PEOz)について、重合相変化を利用した高次構造形成について検討した。PEOz では板状結晶の球状凝集体が生成した。これに対して、F-PEOz では、非晶性球状粒子が生成した。フッ素原子によってオリゴマーの溶媒に対して溶解性が下がり、且つ結晶性も低下するので液-液相分離が誘起されやすくなる。加えて、架橋反応により不均一構造となるために球状を形成したと理解できた。



Scheme 1 Synthesis of poly(ether-oxadiazole) and fluorine-containing poly(ether-oxadiazole)

## [緒言]

近年、我々の生活にポリマー材料は必要不可欠なものとなっており、工業ならびに産業分野においては熱的特性や力学的特性に優れたエンジニアリングプラスチックが広く利用されている。エンジニアリングプラスチックは、その剛直な分子鎖構造のために高性能ではあるが、不溶・不融となってしまうために物理的手法によって成形加工を行うことが困難である。

このような問題を解決するために、工業的に入手可能な 2,3,4,5,6-ペンタフルオロ安息香酸 (PFBA)を出発原料として 2,3,5,6-テトラフルオロ-1,4-フェニレン構造を有する様々なフッ素含有芳香族ポリマーを合成してきた。これらのポリマーは、耐熱性、撥水性等の優れた特性をもつことに加え、汎用溶媒への可溶性も有している。中でも、オキサジアゾール環を含むポリマーはその優れた電子輸送性から有機 EL 素子等次世代の高性能高分子として期待されている<sup>[1]</sup>。その複素環を含む自己縮合型モノマーを用いたフッ素含有芳香族ポリエーテルオキサジアゾール(F-PEOz)の合成においては、溶液重合では抑制できなかった架橋反応を無溶媒固相重合により抑制でき、可溶性ポリマーを得ることに成功している<sup>[2]</sup>。

一方、先ほど述べた剛直ポリマーの性能と成型加工性との背反的問題を解決するもう一つの手段として、重合相変化を利用した高次構造制御について検討を行ってきた。この方法では溶媒としてモノマーに対して良溶媒であり、ポリマーに対して貧溶媒である溶媒を用いることにより、重合の進行とともに低分子量体のオリゴマーが過飽和状態に達し、溶媒との間で相分離を起こす。固-液相分離を経由するとオリゴマー結晶化、固相重合を伴って針状結晶などの晶癖の明確なポリマーが得られ、液-液相分離を経由すると濃厚相液滴内において重合が進行し、最終的に表面の固化を伴って球状微粒子が得られる。このように相分離挙動をコントロールすることにより特異な形態を有する芳香族ポリマー材料を調製してきた<sup>[3]</sup>。この中で、重合相変化を利用した芳香族求核置換反応により、ポリエーテルケトン類の高次構造制御の可能性を見出している。

そこで本研究では、芳香族ポリエーテルオキサジアゾールを対象にし、重合相変化を利用した芳香族求核置換反応によりフッ素原子が高次構造形成に与える影響を明らかにする。

## [実験]

モノマー合成：2-(4-Hydroxyphenyl)-5-pentafluorophenyl-1,3,4-oxadiazole のカリウム塩(HPO-K)と 2-(4-hydroxyphenyl)-5-fluorophenyl-1,3,4-oxadiazole のカリウム塩(HFO-K)は既報に従い合成した<sup>[1]</sup>。

ポリマー合成：ジフェニルスルホン(DPS)、ならびに DPS とジベンジルトルエン混合物(松村石油社製パーレルサーム 400、DBT)との混合物(DPS/DBT)を溶媒として用いた。混合溶媒中の DPS 比率は 70wt%とした。これらの重合溶媒を重合管に入れ、窒素雰囲気中重合温度まで昇温し、重合温度に達した後にモノマーを投入した。攪拌によりモノマーを完全に溶解させた後、静置下で所定時間重合を行った。析出したポリマーは熱時吸引濾過により回収し、トルエンとメタノールで洗浄した。得られたポリマー固体を 1%酢酸水溶液に投入し、1 時間攪拌した後濾別し、アセトンで洗浄し回収した。

## [結果と考察]

1. PEOzの形態：重合結果をTable 1に、得られた生成物の形態をFig.1に示す。重合温度290°Cで2h重合を行なった結果、PEOzでは板状晶の球状凝集体が収率68%で生成した(Run No.

Run No.	Polymerization Time (h)	Yield (%)		$\eta_{sp}/C$ <sup>b)</sup> (dL/g)	$T_{10}$ <sup>c)</sup> (°C)	Morphology
		Polymer	Oligomer			
1	1	50	22	0.12	491	SP <sup>d)</sup> , Unclear
2	1.5	53	29	0.24	493	SP, Unclear
3	2	68	9	0.33	474	SP
4	3	71	29	0.25	502	SP

a) Polymerizations were carried out at 290°C in DPS at a concentration of 5%. b) Reduced viscosities were measured in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at a concentration of 0.5 g/dL and 25°C. c) 10% weight loss temperature measured on a TGA at a heating rate of 20°C/min in N<sub>2</sub>. d) Spherical aggregates of plate-like crystals.

3)。板状晶により形成されている球状結晶は直径約400nm~1.6 $\mu$ mであった。板状晶の生成の様子を経時的に調べた結果、重合開始1h後では収率50%で析出物が得られたが(Run No. 1)、明確な晶癖はあまり見られなかった。重合開始2h以降は収率が一定であり、重合開始1hから2hの間で晶癖の明確な板状晶が形成されたと考えられる。重合開始1h後での析出物と重合開始1.5h後の析出物とでは収率にほとんど変化がないにも関わらず、全体に対する板状晶の割合はそれぞれ18%、38%と約2倍の違いがあった。このことより、板状晶の球状凝集体は板状晶が不明瞭な析出物に積層して形成されたと考えられる。また、得られたポリマーはいずれも耐熱性に優れていた。

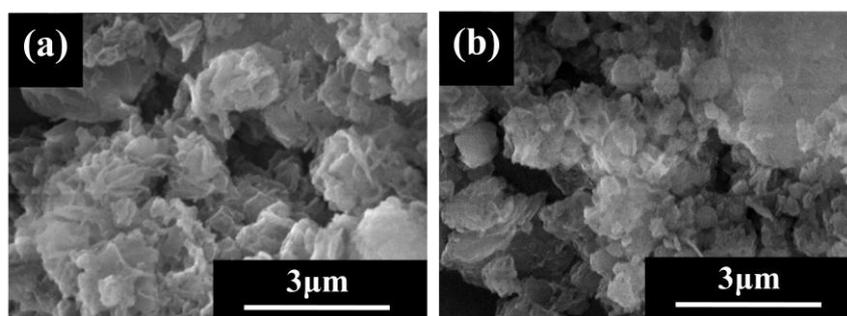


Fig. 1 PEOz precipitates prepared in (a) Run No.1 and (b) Run No. 2.

2. F-PEOzの形態： F-PEOzの重合結果をTable 2 に、得られた生成物の形態をFig.2 に示す。

Table 2 Results of polymerization of F-PEOz

Run No.	Polymerization condition				Polymer Yield (%)	Oligomer Yield (%)	$\eta_{sp}/C$ <sup>b)</sup> (dL/g)	Insoluble residue <sup>d)</sup> (wt%)	$T_{10}$ <sup>e)</sup> (°C)	Morphology
	Solvent <sup>a)</sup>	Conc. (%)	Temp. (°C)	Time (h)						
5	DPS	5	180	15	7	78	- <sup>c)</sup>	0	432	Plate
6	DPS/DBT	5	180	15	61	9	0.22	76	438	Sphere
7	DPS/DBT	3	180	15	29	40	- <sup>c)</sup>	80	422	Sphere
8	DPS/DBT	1	180	15	35	24	- <sup>c)</sup>	0	370	Sphere
9	DPS	5	290	2	30	36	gelation	100	330	Sphere
10	DPS/DBT	5	290	5	49	26	gelation	100	410	Sphere
11	DPS/DBT	3	290	5	28	19	gelation	100	445	Sphere
12	DPS/DBT	1	290	5	12	28	gelation	100	410	Sphere

a) Content of DSP in DPS/DBT was 70 wt%. b) Reduced viscosities were measured in DMAc at a concentration of 0.5 g/dL and 25°C. c) Not measured. d) Insoluble part into DMAc. e) 10% weight loss temperature was measured on TGA at a heating rate of 20°C/min in N<sub>2</sub>.

重合溶媒としてDPSを用いて重合温度180°Cで15h重合を行った結果、収率は僅か7%であるが、可溶性ポリマーの板状結晶が生成した(Run No. 5)。DMAcに可溶であり架橋構造の形成は見られなかったが、その収率は7%と低かった。そこで、収率を増大させるために、オリゴマーの溶解性が低いDPS/DBT中で重合を行なった。その結果、平均球径0.45  $\mu\text{m}$ の球状微粒子凝集体が生成し、その収率は61%と大幅に増加した(Run No. 6)。しかし、得られたポリマーの76wt%はDMAcに不溶であり、オキサジアゾール基に対して*p*-位のみでなく*o*-位でも反応が起こり、架橋構造となった。オリゴマーの溶媒に対する溶解性を下げたことにより液-液相分離が誘起され、微粒子が生成したと考えられる。液-液相分離を経由すると濃厚相液滴が生成し、液滴内で重合が進行するために架橋反応が抑制できない。板状結晶が可溶性ポリマーから成り、架橋構造を含まないことから、固-液相分離を誘起して結晶を析出させると、結晶内でトポロジカルに固相重合が進行するために架橋反応が抑制できると考えられる。そこで次に、結晶化を利用して架橋反応を抑制するため、重合濃度を下げた重合を行った。重合濃度が1%と3%のとき、平均粒径が2.49  $\mu\text{m}$ と0.83  $\mu\text{m}$ の真球状に近い球状微粒子凝集体が生成し (Run No.7, Run No.8)、結晶化を誘起することは出来なかった。いずれの球状微粒子も

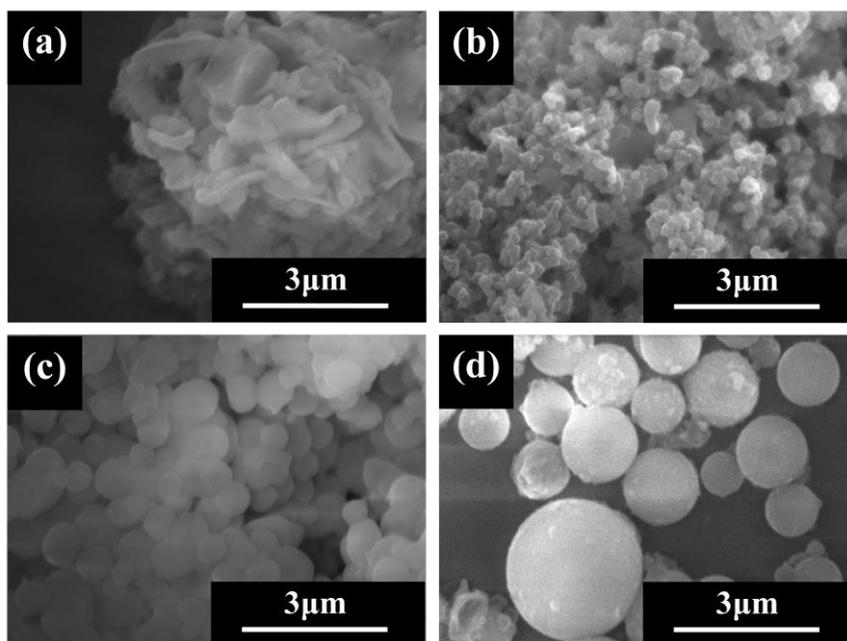


Fig. 2 F-PEOz precipitates prepared in (a) Run No. 5, (b) Run No. 6, (c) Run No. 8 and (d) Run No. 11.

微粒子同士が融着したものであり独立した微粒子は観察されなかった。液-液相分離を経由した際に生じる濃厚相液滴同士の合一により成長している過程で液滴内での重合によって表面が固化したためと考えられる。球状微粒子の調製法としての観点から、融着していない真球状微粒子を調製するために、DPS/DBT中で重合温度を290°Cとし、濃度を変えて重合を行った。重合濃度1-5%において独立した真球状微粒子を調製することができた (Run No.10, Run No 11, Run No.12)。重合濃度1%、3%、ならびに5%で得られた微粒子の球径はそれぞれ0.59 $\mu\text{m}$ 、1.44 $\mu\text{m}$ 、ならびに2.44 $\mu\text{m}$ であり、特に重合濃度3%のときに真球状形態の均一性が高かった。

### 3. PEOzとF-PEOzの比較

Fig.3に示したWAXS測定の結果より、PEOzでは結晶由来の回折ピークが見られ結晶性を有していたが、F-PEOzは明確な回折ピークが観察されず、非晶性であった。以上の結果より、F-PEOzにおいては、フッ素原子の効果によってオリゴマーの重合溶媒に対する溶解性が下がり、且つ結晶性も低下するので液-液相分離が誘起されやすくなる。加えて、*p*-位のみでなく*o*-位での反応も起こるために架橋反応によるオリゴマーの不均一構造が形成され、Fig.4のような液-液相分離により生成した濃厚相液滴が形状を保って固化した表面の滑らかな球状微粒子が生成したと理解できる。

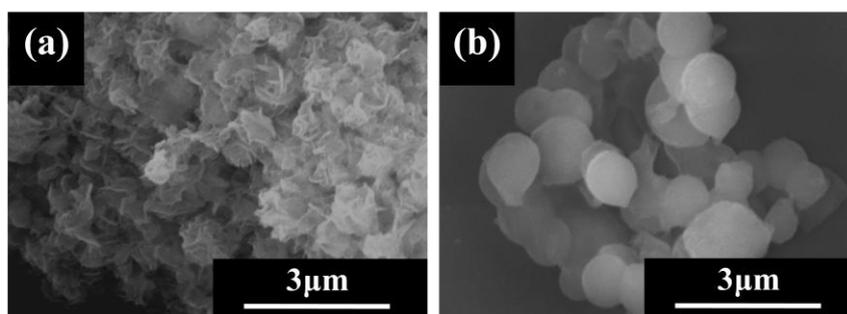


Fig. 3 PEOz (a) and F-PEOz (b) precipitates prepared in Run No. 3 and Run No. 9 .

#### [結論]

重合相変化を利用した芳香族求核置換反応により、PEOzの板状晶及びF-PEOzの球状微粒子を調製することが出来た。特にF-PEOz微粒子においては重合条件を変化させることで粒径が制御でき、微粒子同士の融着も抑制することが可能となった。

#### [参考文献]

- [1] S. J. Wang, S. C. Tjong, Y. Z. Meng, M. K. Fung, S. T. Lee, A. S. Hay, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1645, 2003.
- [2] Y. Maruyama, Y. Maeda, K. Wakabayashi, S. Yamazaki, K. Kimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 91, 2010.
- [3] K. Kimura, S. Kohama, S. Yamazaki, *Polym. J.*, **38**, 1005, 2006.