

重合結晶化を利用した芳香族ポリアミドイミド結晶の調製 - 高次構造に及ぼす定序配列の影響 -

(岡山大院・環境) ○足立亮太, 山崎慎一, 木村邦生

対称性構造である無水ピロメリット酸と *p*-フェニレンジアミン、並びに非対称性構造である *p*-アミノ安息香酸をモノマーとし、重合結晶化を利用してポリアミドイミド結晶の調製を行った。連鎖配列が制御されるようにモノマーの添加方法や構造を変化させたところ、配列様式によって高次構造が著しく異なることを見出した。

【緒言】

当研究室では、重縮合反応により誘起されるオリゴマー結晶化を用いることで、*p*-アミノ安息香酸(PABA)を用いた芳香族ポリアミドの調製、また無水ピロメリット酸(PMDA)と *p*-フェニレンジアミン(PPDA)を用いた芳香族ポリアミドの調製において、板状やリボン状といった特異的な形態を有する結晶を調製できることを見出した^[1, 2]。

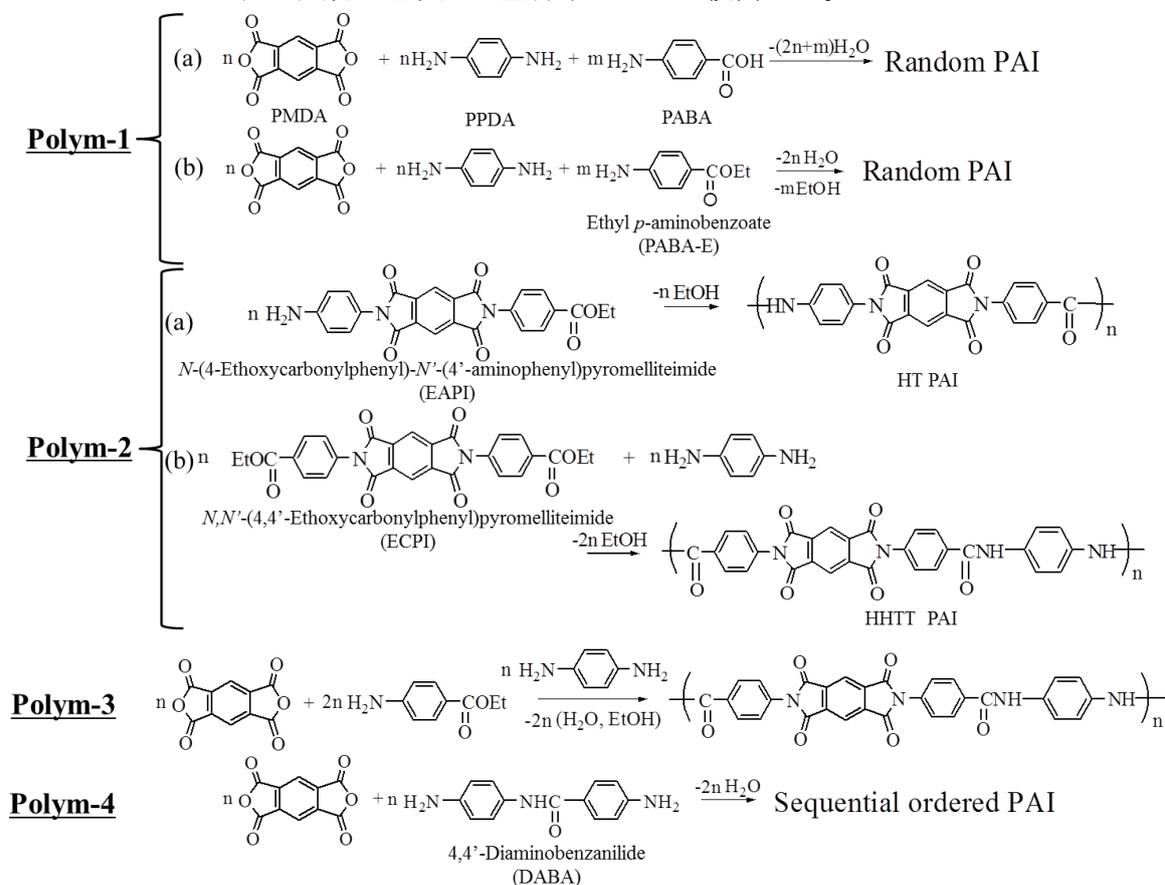
重縮合反応に非対称モノマーを用いると、その非対称性に由来した連鎖の定序性が発現する。これまで、非対称モノマーの両末端官能基間に $10^3 \sim 10^5$ 程度の反応性差がある場合において、定序配列は巧みに制御されてきた^[3, 4]。定序配列はポリマー結晶の形態に影響を及ぼすと考えられるため、重合結晶化を利用すれば、オリゴマーの結晶化時の偏析効果や結晶化挙動の差異を利用することで、結晶を構成するポリマーの定序配列制御が期待できる。

そこで本研究では、非対称モノマーである PABA、並びに対称モノマーである PMDA と PPDA を用いる芳香族ポリアミドイミド(PAI)に着目し、官能基間の反応性差に依らないような新しい定序性重縮合法の開発を指向して、重合結晶化により調製した PAI 結晶の形態に及ぼす連鎖配列の影響について検討した。

【実験】

1. 各種連鎖配列重合系

Scheme 1 に示す 4 種類の連鎖配列重合系について検討した。



Scheme 1 Synthesis of PAI via four kinds of reaction

2. 重合方法

ジベンジルトルエン混合溶媒(松村石油(株))(DBT)中、濃度を2%として攪拌を行わない静置下で6h重合を行った。それぞれの重合方法について、以下に示す。

Polym-1: (a)所定量の PMDA と DBT を仕込み、330°C で完全に溶解させた後に PPDA と PABA を同時に添加し重合した。この際、PMDA に対する PABA の仕込みモル比率 χ (=[PABA]/[PMDA])を1と9に変化させた。

(b)PABA をエチル *p*-アミノベンゾエート(PABA-E)として $\chi=2$ で同様の重合を行った。

Polym-2: (a)頭-尾(H-T)配列を内包したモノマーを330°CのDBTに添加して重合した。

(b) 頭-頭-尾-尾(H-H-T-T)配列を内包したモノマーを330°Cで完全に溶解させた後に等モル量のPPDAを添加して重合した。

Polym-3: PMDA と DBT を仕込み、330°C で完全に溶解させた後に、PMDA に対して2倍モル量のPABA-Eを添加し0.5h反応した。その後、PMDA と等モル量のPPDAを加え重合した。

Polym-4: PMDA と DBT を仕込み、330°C で完全に溶解させた後に、PMDA と当モル量の4,4'-ジアミノベンズアニリド(DABA)を添加し、重合した。

【結果と考察】

Polym-1 (a)(ランダム重合系)

PAIのランダム共重合を行った。この際、非対称モノマーが連鎖配列に影響を及ぼすことを期待し、 $\chi=1$ と9の条件で重合を行った。重合結果をTable 1に示す。IRスペクトルから、アミド結合並びにイミド結合に由来するピークを確認した(Fig. 1)。末端に由来するピークが確認されなかったことから、高分子量体のPAIが調製できたと考えられる。WAXS測定により、析出したPAIは結晶性を有しており、主な回折ピークは、ポリ(*p*-フェニレンピロメリットイミド)(PPPI)結晶に由来するものであった(Fig. 2)。析出したPAIのSEM観察を行ったところ、 $\chi=1$ で調製したPAIは球状微粒子と板状結晶、板状結晶の球状凝集体など様々な結晶が混在していた(R1)(Fig. 3(a))。一方、 $\chi=9$ で調製したPAI結晶の形態には、エッジに円みを帯びた板状結晶が多く観察された(R9)(Fig. 3(b))。R9では、IRスペクトルおよびWAXS測定結果から、ポリ(*p*-ベンズアミド)(PBA)連鎖に由来するピークがわずかながら見られた。これらの実験結果から、ランダム共重合で調製したPAIの主な連鎖配列はPPPI連鎖であると考えられ、PBA連鎖が効率的に組み込まれていない可能性が示唆された。また、 χ 値の変化で異なる組成や結晶形態のPAIが生成しており、それらは連鎖配列によって変化している可能性も示唆された。

Table 1 Results of Polym-1 (a)^a

Polymer code	χ^b	Polymer yield (%)	Morphology
R1	1	76	SP ^c , Plate, Sphere, SA ^d
R9	9	5	Plate

^a Polymerizations were carried out at 330°C at a conc. of 2.0 % in DBT ^b Molar ratio of [PABA]/[PMDA] ^c Spheres comprised of plate-like crystals ^d Star-like aggregates of needle crystals

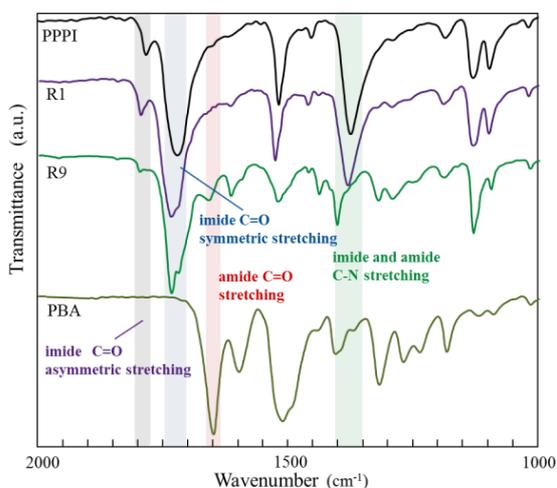


Fig. 1 IR spectra of PPPI, R1, R9 and PBA

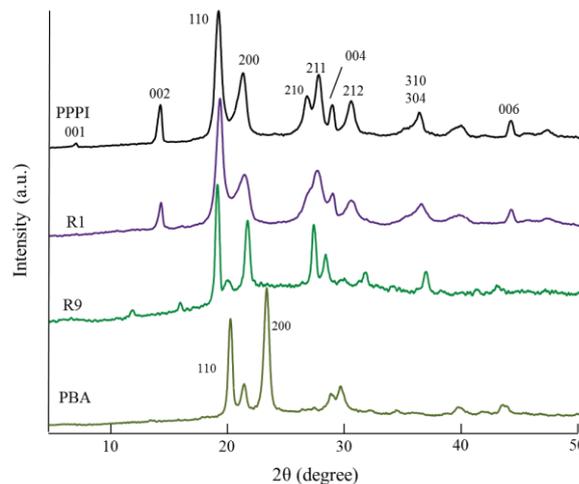


Fig. 2 WAXS intensity profiles of PPPI, R1, R9 and PBA

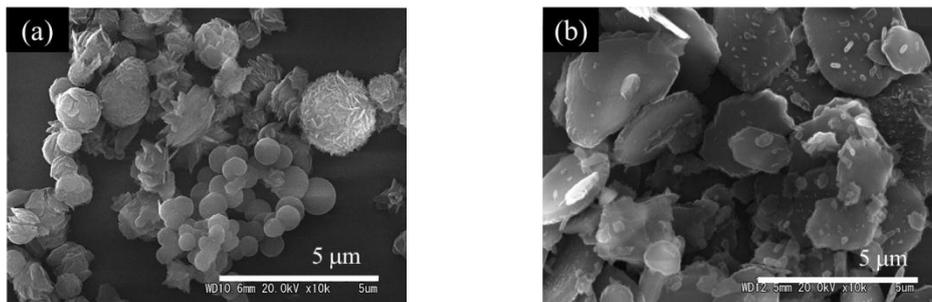


Fig. 3 Morphology of (a)R1 and (b)R9 precipitates

Polym-2 (定序性ポリマーの合成)

連鎖配列の影響を明らかにするため、定序配列を内包したモノマーを用いて定序性 PAI の合成を行った(HT、HHTT)。重合結果を Table 2 に示す。IR、WAXS から PAI 結晶であることを確認した(Fig. 4)。SEM 観察から、PAI 結晶の形態は、HT と HHTT いずれも板状結晶であった(Fig. 5(a), (b))。

Table 2 Results of Polym-2^a

Polymer code	Monomer	Polymer yield (%)	Morphology
HT	EAPI	66	Plate
HHTT	ECPI, PPDA	75	Plate

^a Polymerizations were carried out at 330°C at a conc. of 2.0 % in DBT

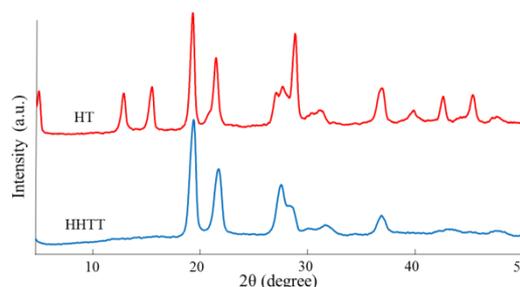


Fig. 4 WAXS intensity profiles of HT and HHTT

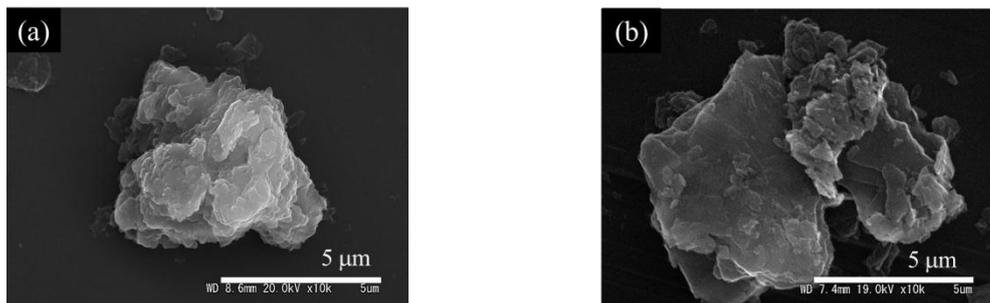


Fig. 5 Morphology of (a)HT and (b)HHTT precipitates

Polym-3 (ワンポット合成)

PMDA と 2 倍モル量の PABA-E を反応させてまず H-H-T-T 連鎖を内製し、その後 PPDA を添加することで HHTT のワンポット調製を試みた。本方法(OP)は Polym-1 (b) のランダム共重合(RE2)と同一組成であるため、重合結果を RE2 と併せて Table 3 に示す。IR と WAXS 測定の結果から、PAI 結晶であることを確認した。また、WAXS 測定より、OP は PPPI 連鎖に由来する回折ピークがほぼ消失していた。結晶形態は、RE2 が球状や板状結晶であるのに対して、OP は HHTT と類似した板状結晶であった(Fig. 7(a), (b))。

Table 3 Results of Polym-1 (b) and Polym-3^a

Polymer code	χ^b	Polymer yield (%)	t_{ad}^c (h)	Morphology
RE2	2	58	0	SP ^d , Plate, Sphere
OP	2	71	0.5	Plate

^a Polymerizations were carried out at 330°C at a conc. of 2.0 % in DBT ^b Molar ratio of [PABA-E]/[PMDA] ^c Time when PPDA was added into solution after PABA-E added into solution ^d Spheres comprised of plate-like crystals ^d Star-like aggregates of needle crystals

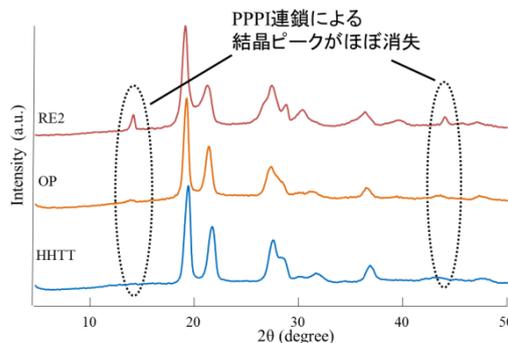


Fig. 6 WAXS intensity profiles of RE2, OP and HHTT

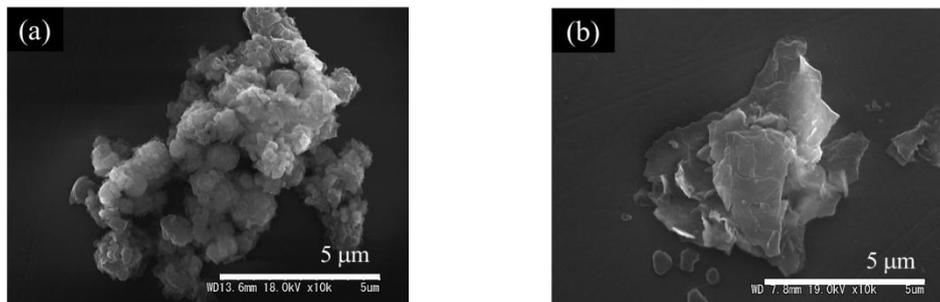


Fig. 7 Morphology of (a)RE2 and (b)OP precipitates

Polym-4 (連鎖配列重合)

以上の結果を踏まえ、PMDAとDABAをモノマーとして重合した。本方法は、PPDAとPABAによる連鎖をDABAのみに制御した重合法である。定序配列が発現しやすいこととアミド連鎖がポリマー中へ効率的に組み込まれることが期待できる。87%の収率でPAI(SOP)が得られ、IRスペクトルから、 1650 cm^{-1} 付近のアミドC=O伸縮のピークがより顕著に見られるようになった(Fig. 8)。WAXS測定結果から、 $2\theta=19.8^\circ$ に強い回折ピークを有する結晶構造であることが分かった(Fig. 9)。結晶形態は、大きさ $1.0\text{-}1.5\text{ }\mu\text{m}$ の菱形結晶の放射状凝集体であった。また、凝集していない菱形結晶も確認でき、長さは $0.5\text{-}1.0\text{ }\mu\text{m}$ であった (Fig. 10)。本重合系ではR1と同一組成であるにもかかわらず、析出したPAIの結晶形態や結晶構造は著しく異なっていた。

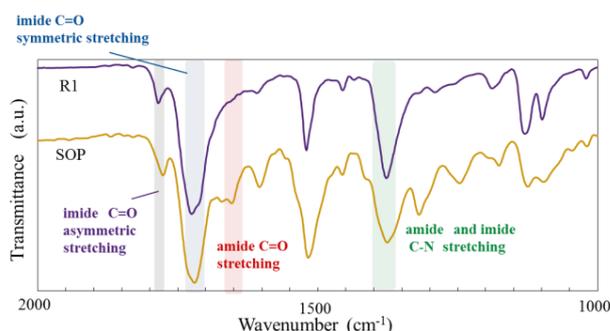


Fig. 8 IR spectra of R1 and SOP precipitates

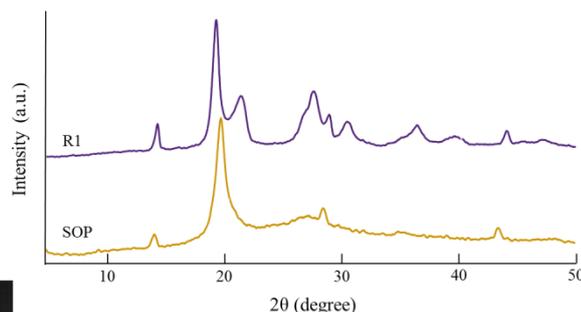


Fig. 9 WAXS intensity profiles of R1 and SOP

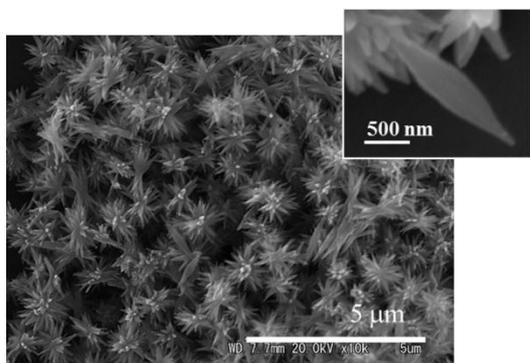


Fig. 10 Morphology of SOP precipitates

【参考文献】

- [1] K. Kobashi, K. Kobayashi, S. Yamazaki, K. Kimura, *Macromolecules*, **42**, 6128, 2009
- [2] K. Wakabayashi, T. Uchida, S. Yamazaki, K. Kimura, K. Shimamura, *Macromolecules*, **40**, 239-246, 2007
- [3] U. W. Suter, *Macromolecules*, **18**, 825 (1985)
- [4] M. Ueda, *Reactive & Functional Polymers*, **30**, 125 (1996)

【結論】

重合結晶化により調製した PAI 結晶の結晶形態は、連鎖配列様式を制御することで著しく異なることが分かった。この結果は、高次構造形成を利用した新しい定序配列制御重縮合法の可能性を示唆している。