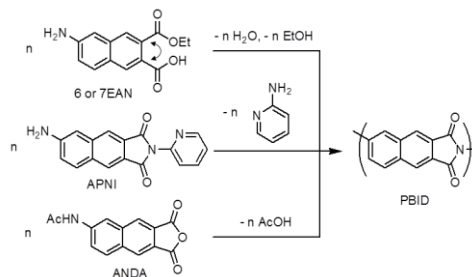


自己縮合型ナフタレンポリイミドの調製 ～高次構造に及ぼすモノマー構造の影響～

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〉2-エトキシカルボニル-6-アミノナフトエ酸(6EAN)、2-エトキシカルボニル-7-アミノナフトエ酸(7EAN)、6-アミノ-N-(2-ピリジル)ナフタレン-2,3-ジカルボン酸イミド(APNI)、および 6-アミノナフタレン-2,3-ジカルボン酸無水物をモノマーとして用い、ポリ(2,6-1H-ベンゾ[f]イソインドール-1,3(2H)-ジオン)(PBID)を調製した。高沸点貧溶媒中での重合により板状、リボン状、針状などの形態を持った高結晶性 PBID が得られ、これら高次構造は重合条件だけでなく、モノマー構造に大きな影響を受けた。



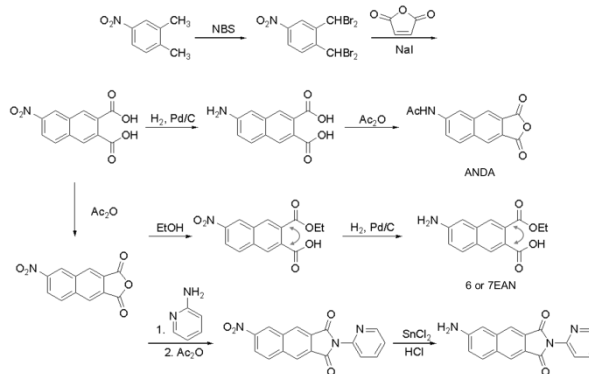
Scheme 1 Synthesis of PBID

〈緒言〉自己縮合型ポリイミドは分子鎖構造に方向性があるために、高性能に加えて、新機能の発現といった観点から興味もたれる。現在までに合成されてきたポリイミドの多くは二分子系のポリイミドであり自己縮合型ポリイミドの報告例は少ない^[1]。ポリイミドはその成形性の乏しさから可溶性前駆体としてポリアミド酸誘導体を経由して合成される。ポリアミド酸の調製は、イミド化を避けて縮合反応のみを進行させる必要性から、高活性の官能基の組み合わせが選択される。しかし、このような条件を満たす自己縮合型モノマーは合成と精製が難しい。よって、モノマーと等モル量以上の縮合剤を用いたポリアミド酸を経由した自己縮合型ポリイミドの合成^[2-4]が行われている。しかし、これらのポリアミド酸を経由してポリイミドを調製する場合、ポリアミド酸による分子鎖配向と高次構造の制御が困難であるために、ポリイミドの潜在性能を発揮できる合目的な高次構造を創り出すことができない。自己縮合型ポリイミドのモノマー合成上の問題点と分子鎖配向を含めた合目的な高次構造形成には、新たな手法を必要とする。

これまでに、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^[5-7]。ポリマーに対して貧溶媒を用い高温で重合することにより相分離が誘起され、低分子量イミドオリゴマーの自己組織化によって高次構造が形成される。結晶化により生成したイミドオリゴマー結晶では、結晶内後重合が進行し、晶癖を保持したままポリイミド結晶が得られる。一方、二液相分離が誘起された場合は、濃厚相液滴が生成し、液滴内での効率的な重合とイミド化によって、液滴形態を保持したまま高分子量ポリイミド微粒子が得られる。この方法を用いて、アミノフタル酸モノエステルの重合により、自己縮合型ポリイミドであるポリ(4-フタルイミド)のナノリボンを調製することに成功している^[6]。

PBID はナフタレン環を内包する自己縮合型ポリイミドであり、発達したπ電子系と非対称構造に由来する分子鎖に沿った大きな超分極率を持つために、非線形光学材料やピエゾ素子などへの応用が期待できる^[8]。この系では、ナフタレン環のためにオリゴマーの溶媒への溶解性が低く、溶液中での反応が縮合、閉環共に十分に進行しないままオリゴマーが析出すると予想でき、モノマー構造や重合反応がポリマーの高次構造に影響を与えると考えられる。そこで本研究では、4種類のモノマーを用いて重合を行い、PBIDの合成とモノマー構造が高次構造に与える影響について検討した。

〈実験〉Scheme 2 に従い、4種類のモノマーを合成した。互いにエチル化位置の異なる構造異性体である 6EAN および



Scheme 2 Monomer synthesis

7EAN はアミノジカルボン酸モノエステルであり、アミド酸誘導体を経てイミドとなる。これに対し、APNI および ANDA は、前駆体を経由しない一段階での重合反応である^{19, 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)もしくは 1,3,5-トリフェニルベンゼン(TPB)を入れ、窒素雰囲気下で昇温した。重合温度に到達したところでモノマーを添加し、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、静置下で所定時間重合を行った。析出した生成物は熱時吸引濾過により取り出し、溶媒として DBT を用いた場合には *n*-ヘキサンとアセトンで、TPB を用いた場合には熱トルエンとアセトンで洗浄した。生成物の対数粘度(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。

〈結果・考察〉重合結果を Table に示す。いずれの条件においても、22-96%の収率で PBID 析出物が得られた。生成物の IR スペクトル(Fig. 1)から、1776、1716、1344 cm^{-1} にイミド基の非対称および対称 C=O 伸縮振動、C-N 伸縮振動がみられたことより PBID の生成を確認した。EAN および ANDA の重合で調製した PBID は、末端基および未閉環アミド酸であるジカルボン酸無水物、カルボン酸、エステルおよびアミドに帰属されるピークが 1846 cm^{-1} 、1700 cm^{-1} 付近に見られ、これらのピークは重合温度の上昇に伴い減少した。ナフタレン環の強い凝集力によりオリゴマーのモビリティが低く、効率的な固相重合とイミド化にはより高温が必要である。溶液粘度はこの結果と一致しており、 400°C で調製した PBID の粘度は $1.01 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$ であり、高分子量体であった。APNI を重合して生成した PBID の粘度は $0.14\text{-}0.51 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$ であり、 350°C での重合であるために高分子量ではないが、アミド酸由来のピークが見られないために、一段階でイミド形成が起きたことを確認できた。これらの生成物の X 線回折(Fig.2)からは非晶質由来のハローが重なっているものの鋭いピークが得られたことより高結晶性であった。また、斜方晶系で指数付けが可能であった。

330°C の DBT 中、濃度 2%において、構造異性体である 6EAN と 7EAN を用いて重合した場合、モノマー構造によって生成物の形態は大きく変化した。6EAN を用いた場合には棒状結晶が生成し、その表面にはらせん成長により形成された結晶に特徴的なラメラ晶の積層の形跡が見られた。これに対し、7EAN を用いた場合には凝集した板状晶が生成した。重合開始 30 分時点でのオリゴマーを回収し IR スペクトルを比較したとこ

Table Results of polymerizations

Run No.	Polymerization condition					Yield (%)	η_{inh} ($\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$)	Morphology
	Monomer	Solvent	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Conc. (%)	Time (h)			
1	6EAN	DBT	330	2.00	6	71	0.26	Rod
2			350	2.00	6	91	0.55	SP ^b
3		TPB	370	1.00	6	60	0.53	PP ^c
4			400	1.00	6	92	1.01	Unclear
5	7EAN	DBT	330	2.00	6	57	0.25	SP
6			350	2.00	6	81	0.46	SP
7	APNI	DBT	350	0.25	6	78	0.51	Ribbon
8				1.00	6	96	0.32	Twisted ribbon
9		TPB	350	0.25	6	54	0.14	Unclear
10				1.00	6	80	0.37	Lath
11	ANDA	DBT	350	0.25	24	26	- ^d	Unclear
12				1.00	24	73	-	Needle
13		TPB	350	0.25	24	22	-	Fiber, Sphere
14				1.00	24	47	-	Sphere

^a measured in 97% sulfuric acid at 30°C at a concentration of 0.1 g dL^{-1} . ^b Spherical aggregate of plate-like crystals ^c Plate-like crystal having protuberances on surface ^d not measured due to insolubility

ろ、7EAN を用いた場合には 6EAN を用いた場合に比べてオリゴマーのイミド化率が低いことが分かった(Fig. 4)。このことより、7EAN を用いた場合にはアミド酸構造の水素結合がらせん成長に必要ならせん転位を妨げ、沿面成長により板状結晶を形成したと考えられる。重合温度 350°C での重合ではどちらのモノマーを用いても板状結晶の凝集体が生成した。6EAN を用いた場合でも重合温度の上昇により析出するオリゴマーが高分子量化し、分子間力が增大したためにらせん転位を妨げたと考えられる。TPB を用いてより高温の 370°C で重合を行うと、生成物は Fig. 3(c)のような長さ約 2 μm、幅約 600 nm、厚さ約 100 nm の板状結晶となった。この板状結晶は、表面に Fig. 5(a)のように長さ約 100 nm、幅約 20 nm、厚さ約 8 nm の小さな板状結晶を有していた。この娘結晶と母結晶は電子線回折像からそれぞれ板の厚み方向に分子鎖が配向しており、また、暗視野像(Fig. 5(c))からは娘結晶部分の明るさが不均一であることから両者の結晶学的方位には相関がないことが分かった。この特異な形態の形成機構は明らかではないが、ポリイミダゾールにおいて同様の形態が確認されている^[11]ことから、未閉環構造の水素結合に由来していると思われる。さらに高温の 400°C での重合では、生成物は明瞭な晶癖を示さなかった。これは、重合温度が高温であるために、オリゴマーの結晶化ではなく、二液層分離が誘起されたためである。

APNI を DBT 中で重合した場合には、Fig. 3(d), (e)のような長さ 2-15 μm、幅約 400-800 nm、厚さ約 150 nm のリボン状、長さ 1-2 μm、幅約 150 nm のねじれたリボン状の結晶が得られた。アキラル分子から成るらせん構造の形成はポリエステルイミド及びポリオキサゾールエステルにおいて見出している^[12, 13]。

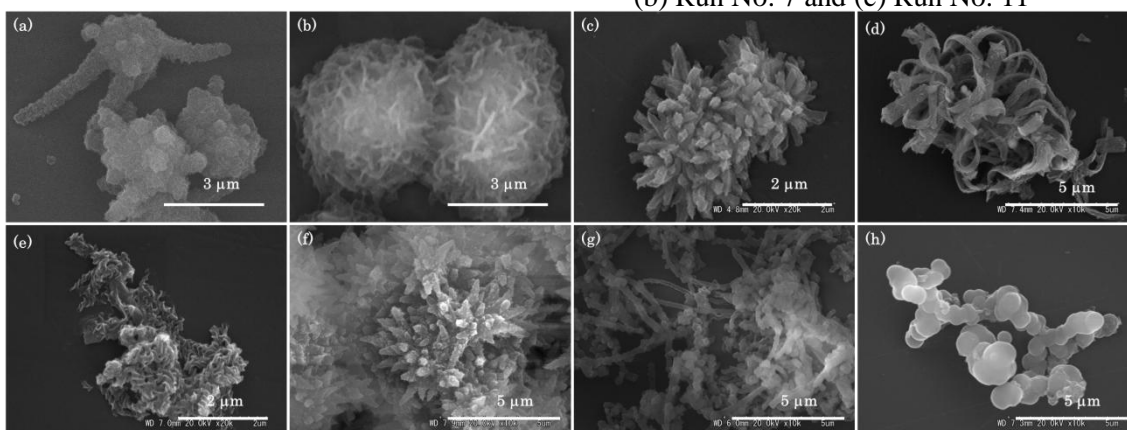


Fig. 3 Morphology of PBID precipitates of prepared in (a) Run No. 1, (b) Run No. 3, (c) Run No. 5, (d) Run No. 7, (e) Run No. 8, (f) Run No. 12, (g) Run No. 13 and (h) Run No. 14

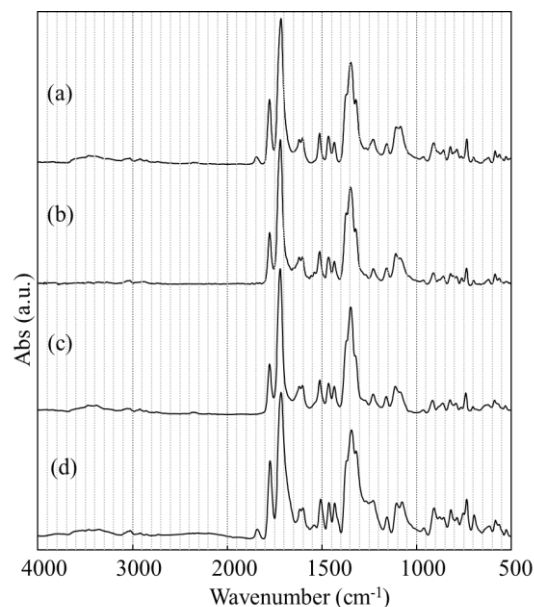


Fig.1 IR spectra of PBID precipitates of prepared in (a) Run No. 1, (b) Run No. 5, (c) Run No. 7 and (d) Run No. 11

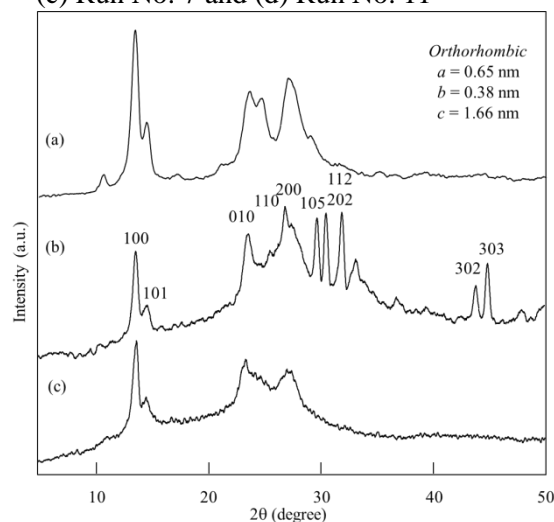


Fig. 2 WAXS intensity profiles of PBID precipitates of prepared in (a) Run No. 1, (b) Run No. 7 and (c) Run No. 11

これらのらせん形態を形成するオリゴマーは発達した平面構造と分子鎖に沿った大きな分極を共通してもつことから、未閉環構造を含まないイミドオリゴマーの結晶化によってねじれたリボン状結晶が形成したと考えられる。

ANDAをモノマーとした際には、針状、繊維状結晶、球状微粒子が生成したFig. 3(f)-(h)。これらの生成物はDBT中1.00%で得られた針状結晶以外は明瞭な晶癖を持たなかった。TPB中1.00%で得られた球状微粒子は二液層分離を誘起した際に現れる特徴的な形態である。高い重合濃度では凝固点の低い低分子量のオリゴマーが析出するため二液相分離を誘起したと考えられる。

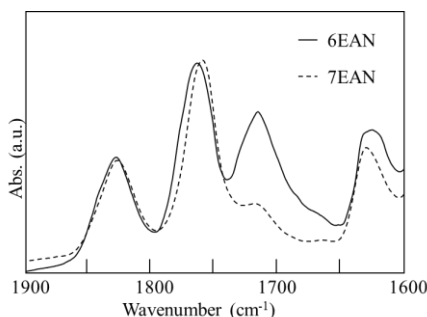


Fig. 4 IR spectra of oligomers recovered from the solution prepared from 6EAN and 7EAN after 30 min. Polymerizations were carried out in DBT at 330 °C at a concentration of 2.0%.

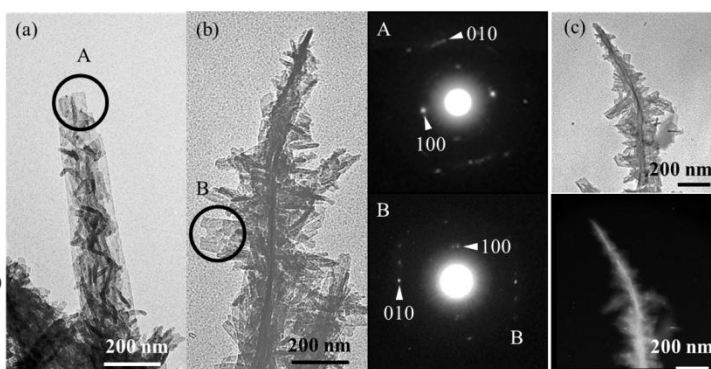


Fig. 5 TEM and SAED of plate-like PBID crystals prepared in Run No. 3 taken from (a) though direction and (b) (c) edge direction. Dark-field image (c) was taken by using a reflection of d -spacing of 0.63₅ nm.

PBIDは剛直な構造を持ち、かつ濃硫酸中に可溶性であったが、溶解可能な最大濃度は2%程度と低かったためリオトピック液晶性は示さなかった。

〈結論〉重合相変化により、ナフタレン環を含有した新規の自己縮合型ポリイミドであるPBIDの調製に成功した。球状微粒子、棒状、リボン状、針状、板状結晶等の様々な形態のPBIDを調製することが可能であり、これらの形態は重合条件だけでなく、モノマーの構造に強く影響されることが分かった。

〈参考文献〉

- [1] 横田力男, 安藤慎治, 上田充, 柿本雅明, 古知政勝, 竹市力, 長谷川匡俊, 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] Liu, X. Q.; Yamanaka, K.; Jikei, M.; Kakimoto, M., *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 3885.
- [3] Im, J. K.; Jung, J. C., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 2000, **38**, 402.
- [4] Thiruvassagam, P.; Venkatesan, D., *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, 2009, **46**, 419.
- [5] Wakabayashi, K.; Kohama, S.; Yamazaki, S.; Kimura, K., *Polymer*, 2007, **48**, 458.
- [6] Wakabayashi, K.; Uchida, T.; Yamazaki, S.; Kimura, K., *Macromolecules*, 2008, **41**, 4607.
- [7] Wakabayashi, K.; Uchida, T.; Yamazaki, S.; Kimura, K., *Polymer*, 2011, **52**, 837.
- [8] Kawachi, S.; Shirata, K.; Hattori, M.; Kaneko, S.; Miyawaki, R.; Watanabe, J.; Kimura, K., *Preprints of 21th Polyimide & Aromatic Polymer Conference, Japan*, 2013.
- [9] Takekoshi, T.; Webb, J. L.; Anderson, P. P.; Olsen, C. E., *IUPAC 32nd International Symposium on Macromolecules*, 1988, 464.
- [10] John, A. K., *Polymer*, 1995, **36**, 2089.
- [11] Jin, G.; Uchida, T.; Yamazaki, S.; Kimura, K., *Macromol. Chem. Phys.* 2010, **211**, 2226
- [12] Ohnishi, T.; Uchida, T.; Yamazaki, S.; Kimura, K., *Preprints of 61th SPSJ Annual Meeting, Japan*, 2012.
- [13] Maki, Y.; Ohnishi, T.; Uchida, T.; Yamazaki, S.; Kimura, K., *International Discussion Meeting on Polymer Crystallization 2013, Japan*, 2013.