

# 重合相変化を利用した ポリ(ベンゾビスチアゾール-イミド)微粒子の調製

岡山大院環境 ○三田 育実・山崎 慎一・木村 邦生

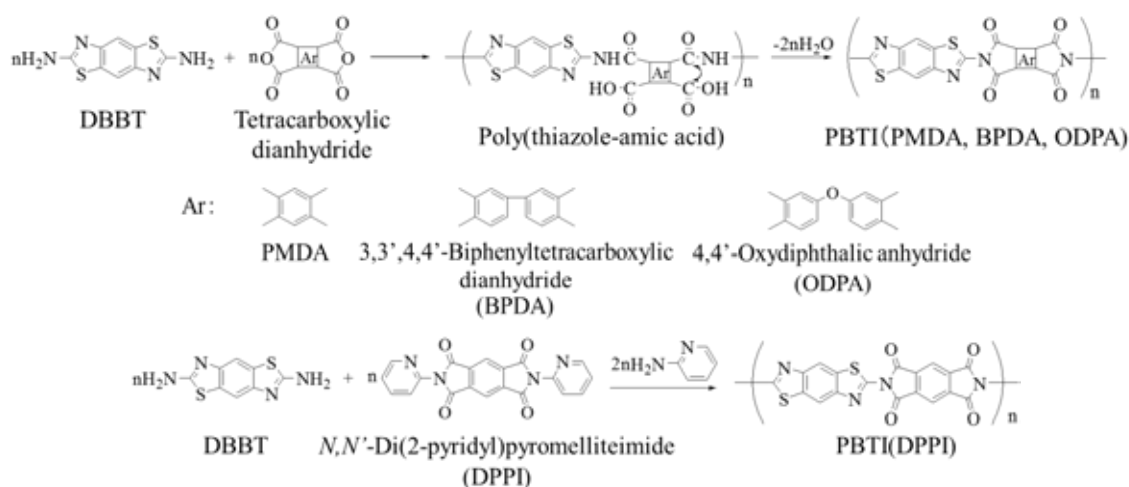
## <要旨>

重合相変化を利用して 2,6-ジアミノベンゾ[1,2-d:4,5-d']ビスチアゾール(DBBT)とピロメリット酸二無水物 (PMDA)からポリ(ベンゾビスチアゾール-イミド) (PBTI)を調製した。モノマーの添加方法を変えることにより、板状結晶や針状結晶などの多様な形態を有する PBTI 結晶を得ることができた。また、イミド交換反応を用いて析出するオリゴマーの構造均一性を向上させることにより、重合条件によらず高結晶性の板状結晶を調製することができた。

## <緒言>

半ラダー型ポリマーであるポリイミド (PI)<sup>[1,2,3]</sup>やポリベンゾビスチアゾール (PBT)<sup>[4,5]</sup>は、様々な優れた性能を有した高性能高分子材料として利用されている。PBTI は分子骨格にイミド結合とチアゾール環を含んだ剛直な構造をしており、PI と PBT の構造を併せ持つために更なる高性能化が期待できる。この PBTI は、ポリチアゾール-アミド酸前駆体を利用した二段階合成法を用いて調製され、高い耐熱性を示すことが報告されている<sup>[6]</sup>。しかし、PBTI は剛直な構造をしているため、物理的加工手段による成形加工性に乏しいことや、多様な形態からなる微粒子の調製が困難といった欠点がある。このような剛直性に由来する性能と成形加工性の両立と言った二律背反的命題を解決するために、当研究室では、重合と同時に高次構造制御を行う重合結晶化法により、剛直高分子の高次構造制御について検討してきた。本方法では、重合過程で結晶化を誘起させるために、モノマーは溶かすが、ポリマーは溶かさないう溶媒を用いる。そのため、重合過程において分子量が増大し、オリゴマーが過飽和状態に達することでオリゴマー結晶が析出する。その後、液相からのオリゴマーの連続的な供給によって結晶が成長し、結晶内での重合によってポリマー結晶が形成される。このように重合相変化を用いることで、様々な高次構造を有する PBTI 微粒子を調製することが可能と考えられる。

そこで、本研究では、重合相変化を利用した PBTI 微粒子の調製を行い、その中でも特に重合反応や重合条件の違いが高次構造形成に及ぼす影響を検討した (Scheme 1)。

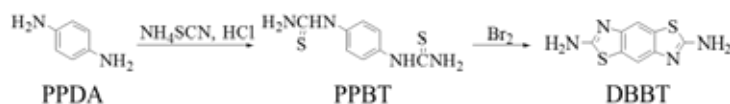


Scheme 1 syntheses of PBTI

## <実験>

### モノマー合成

既報の方法<sup>[5]</sup>に従い、*p*-フェニレンジアミン (PPDA)とチオシアン酸アンモニウムと塩酸より *p*-フェニレンビス(チオウレア) (PPBT)を合成し、PPBT と臭素より、DBBT とその異性体である 2,7-ジアミノベンゾ[1,2-*d*:4,3-*d'*]ビスチアゾールを合成した。氷酢酸での再結晶により DBBT を単離した (Scheme 2)。



Scheme 2 Syntheses of DBBT

## 重合

### 重合方法 I (モノマーを固体で添加して重合を行う方法)

仕込みモノマーに PMDA, BPDA, DPPI、 添加モノマーに DBBT を用いる場合を重合方法 I-a とし、仕込みモノマーに DBBT、添加モノマーに PMDA, BPDA, ODPDA を用いる場合を重合方法 I-b とした。

重合管にジベンジルトルエン混合物 (DBT, 松村石油(株))と仕込みモノマーを所定濃度となるように仕込み、窒素雰囲気下で重合温度まで昇温した。昇温過程において仕込みモノマーを完全に溶解させ、重合温度で添加モノマーを所定量添加し、攪拌後、静置下で 6 時間重合した。析出した生成物は熱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。

### 重合方法 II (モノマーを別々に DBT に溶かし、溶液を混合して重合を行う方法)

2 本の重合管に DBT を所定量入れ、一方に DBBT を所定量仕込み、もう一方に PMDA または BPDA を所定量仕込んだ。別々に窒素雰囲気下で重合温度まで昇温した。昇温過程においてモノマーを完全に溶解させ、重合温度に達したら DBBT 溶液と PMDA 溶液または BPDA 溶液を混合し、攪拌後、静置下で 6 時間重合した。析出した生成物の回収は重合方法 I と同様に行った。

得られた生成物の化学構造はフーリエ変換赤外線分光分析 (FT-IR)、結晶性は広角 X 線回折装置 (WAXS)、耐熱性は熱重量分析 (TGA)を用いて評価し、生成物の形態は走査型電子顕微鏡 (SEM)を用いて観察した。

## <結果と考察>

### PMDA を用いた脱水重縮合

濃度 0.25%と 0.5%、温度 280-330°C の条件で重合を行った。結果を Table 1 (Run No. 1-6)に示す。FT-IR 測定より、イミド結合由来の C=O 伸縮が 1780 $\text{cm}^{-1}$  および 1740 $\text{cm}^{-1}$  に、C-N 伸縮振動が 1330 $\text{cm}^{-1}$  に見られ、チアゾール環由来の C=N 伸縮振動が 1520 $\text{cm}^{-1}$  に見られた。また、末端基に由来するピークが見られなかったため、高分子量 PBTI の生成が確認できた。また、窒素雰囲気下で

Table 1 Results of polymerization of PBTI(PMDA, DPPI)<sup>a</sup>

Run No.	Method	Polymer code	Conc. (%)	Temp. (°C)	Yield (%)	Morphology
1	I-a		0.5	280	100	SP <sup>b</sup> , Plate
2	I-a		0.5	300	61	SP, Plate
3	I-a		0.5	330	76	SP, Plate
4	I-a	PBTI (PMDA)	0.25	300	61	SP, Plate
5	I-b		0.5	300	52	SP, Needle, Plate
6	II		0.5	300	76	SP, Needle
7	I-a		0.5	280	97	Plate
8	I-a	PBTI	0.5	300	99	Plate
9	I-a	(DPPI)	0.5	330	87	Plate
10	I-a		0.25	300	90	Plate

<sup>a</sup> Polymerizations were carried out for 6 h in DBT.

<sup>b</sup> Spherical aggregates of plate-like crystals

TGA 測定を行ったところ、10%重量減少温度が 570°C と高い耐熱性を示すことから、PBTI が高分子量体であることが分かった。WAXS 測定より、PBTI は高い結晶性を示し、高い重合温度で調製するほど、より高い結晶性を示すことが分かった (Fig. 1(a)-(c))。SEM 観察より、まず、重合方法 I-a を用いて PBTI を調製したところ、板状結晶の球状凝集体 (SP) (Fig. 2(a-1))と板状結晶 (Fig. 2(a-2))が得られた。しかし、SP の粒子径が 2  $\mu\text{m}$ 、板状結晶の長さが 30  $\mu\text{m}$  とサイズが大きく異なることから、板状結晶は溶けていない DBBT が核となって生成している可能性が考えられた。そこで、次に、DBBT より溶解性の高い PMDA を添加する重合方法 I-b を用いて重合を行った。その結果、針状結晶や板状結晶が得られた。しかし、重合方法 I-b においても均一溶液からの結晶化とならなかった。そこで、重合方法 II を用いて溶液同士を混合することにより均一溶液からの結晶化を行ったところ、針状結晶 (Fig. 1(b))が得られた。PBTI(PMDA)において多様な形態が得られたのは、モノマーの添加方法を変えることで核の形態が異なり、PBTI(PMDA)結晶の形態も異なると考えられる。

#### DPPI を用いたイミド交換重縮合

PMDA を用いた脱水重縮合において PBTI を生成することはできたが、析出するオリゴマーにアミド酸部位が含まれていることで、PBTI 結晶の晶壁が乱れる可能性がある。そこで、析出するオリゴマーの構造不均一性を解消するために、アミド酸形成を経由しないイミド交換反応を用いてチアゾール-イミドオリゴマーの結晶化による PBTI(DPPI)の高次構造制御を検討した。

濃度 0.25 と 0.5%、温度 280-330°C の条件で重合を行った。結果を Table 1 (Run No. 7-10) に示す。

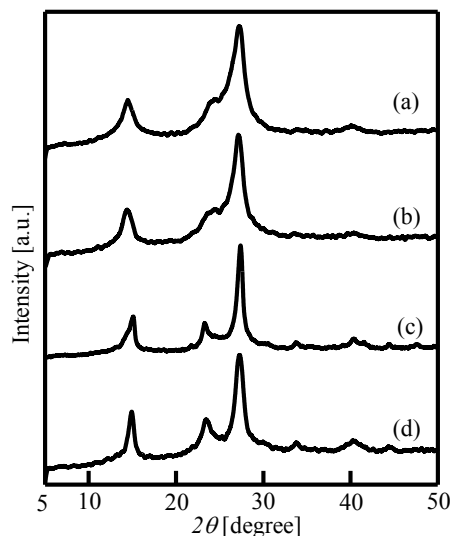


Fig. 1 WAXS intensity profiles of PBTI(PMDA) prepared in (a) Run No. 1, (b) Run No. 2 and (c) Run No. 3 and PBTI(DPPI) prepared in (d) Run No. 8

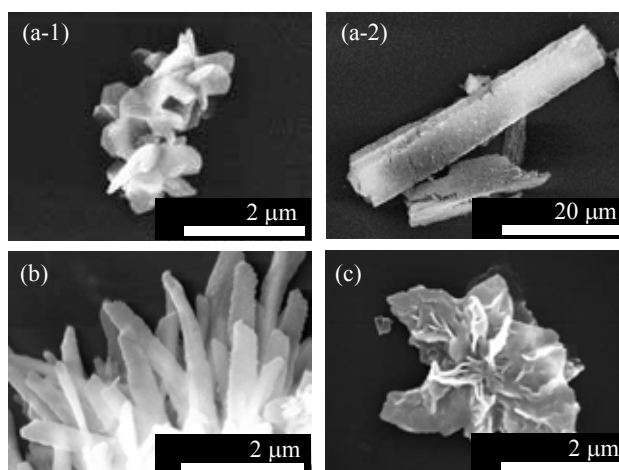


Fig. 2 Morphology of precipitates PBTI(PMDA) prepared in (a-1, -2) Run No. 2, (b) Run No. 6 and PBTI(DPPI) prepared in (c) Run No. 8

Table 2 Result of polymerization of PBTI(BPDA, ODPDA) <sup>a</sup>

Run No.	Method	Polymer code	Conc. (%)	Temp (°C)	Yield (%)	Morphology	$\eta_{\text{inh}}^{\text{c}}$ (g/dL)
11	I-a	PBTI (BPDA)	0.5	300	78	Rod, Plate	<sup>d</sup>
12	I-a		0.25	300	76	SP <sup>b</sup> , Plate	-
13	I-a		0.5	330	72	SP, Plate	-
14	I-b		0.5	300	94	Unclear	-
15	II		0.5	300	71	Unclear	-
16	I-b	PBTI	0.5	300	75	Plate	0.66
17	I-b	(ODPA)	0.5	330	67	Plate	1.09

<sup>a</sup> Polymerizations were carried out for 6 h in DBT. <sup>b</sup> Spherical aggregates of plate-like crystals <sup>c</sup> Measured in 97% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at a concentration of 0.5 g/dL and 30°C. <sup>d</sup> PBTI(BPDA) was not soluble completely in 97% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

WAXS 測定より温度や濃度によらず PBTI は高い結晶性を示した (Fig. 1(d))。また、SEM 観察より、全ての重合条件においても板状結晶 (Fig. 2(c))が得られた。これはオリゴマーの構造均一性が向上したためと考えられる。

#### BPDA と ODPA を用いた脱水重縮合

テトラカルボン酸無水物側を PMDA に変えて BPDA と ODPA を用いることで、PBTI の高次構造形成に及ぼす影響を検討した。

濃度 0.25 と 0.5%、温度 300 と 330°C の条件で重合を行った。結果を Table 2 に示す。WAXS

測定より、BPDA、ODPA どちらの系においても、PBTI は高い結晶性を示した (Fig. 3)。また、SEM 観察より、PBTI(BPDA)において重合方法 I-a を用いると棒状結晶(Fig. 4(a))や板状結晶が得られた。しかし、PBTI(BPDA)においても重合方法 I では溶けていない添加モノマーが核となって生成している可能性があり、均一溶液からの結晶化となっていないことが考えられた。そのため、重合方法 II を用いて均一溶液からの結晶化を行ったところ、PBTI(BPDA)結晶の形態は不明瞭になった。

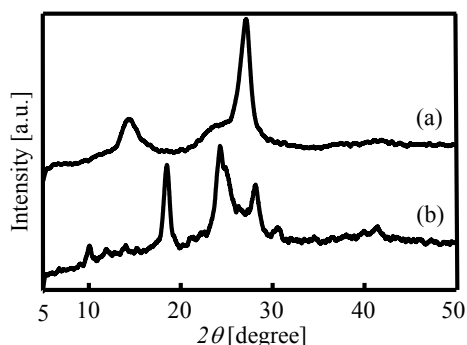


Fig. 3 WAXS intensity profiles of (a) PBTI(BPDA) prepared in Run No. 11 and (b) PBTI(ODPA) prepared in Run No. 16

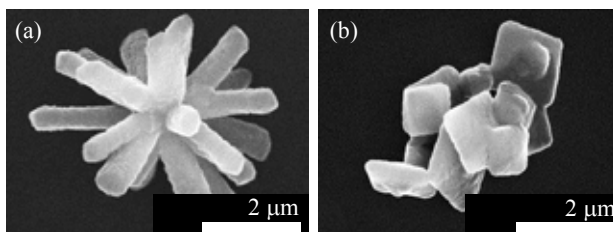


Fig. 4 Morphology of precipitates PBTI(BPDA) prepared in (a) Run No. 11 and PBTI(ODPA) prepared in (b) Run No. 16

次に、PBTI(ODPA)では、ODPA の溶解性が高いため、ODPA を固体で添加する重合方法 I-b を用いて均一溶液からの結晶化を行うことができた。その結果、SEM 観察より、菱形状結晶(Fig. 4(b))が得られた。

#### <結論>

重合相変化を利用して高結晶性のPBTI微粒子を調製することができた。PBTI(PMDA)においては、モノマーの添加方法を変えることにより、板状結晶や針状結晶を得ることができた。また、テトラカルボン酸無水物を変えることにより、PBTI(BPDA)においては棒状結晶を、PBTI(ODPA)においては菱形状結晶を得ることができた。モノマーの添加方法や重合反応種を変えることで、多様な形態を有する PBTI 微粒子を調製することができた。

#### <参考文献>

- [1] P. E. Cassidy, *Thermally stable polymers, syntheses and properties*. New York: Marcel Dekker; (1980) [2] K. L. Mittal, *Polyimides, synthesis, characterization, and application*, vol. 1. New York: Plenum Press; (1984) [3] 横田力男他：日本ポリイミド研究会編，最新ポリイミド～基礎と応用～，エヌ・ティー・エス (2002) [4] Y. Imai, K. Uno and Y. Iwakura, *Makromol. Chem.*, **83**, 179 (1965) [5] J. F. Wolfe, B. H. Loo and F. E. Arnold, *Macromolecules*, **14**, 915-920 (1981) [6] K. Kimura, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **32**, 181-185 (1994)

#### Preparation of Poly(benzobisthiazole-imide) Particles by using Reaction-induced Phase Separation

Ikumi Sanda, Shinichi Yamazaki and Kunio Kimura (Graduate School of Environmental and Life Science, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku, Okayama 700-8530, JAPAN), Tel & Fax: +81-086-251-8902, E-mail:polykim@cc.okayama-u.ac.jp