

## 重合過程を利用した芳香族高分子の高次構造形成

山下祐彦\*・木村邦生\*・次田 浩\*\*・横山文義\*

### Morphology Control of Aromatic Polymers during Polymerization

Y.Yamashita\*, K.Kimura\*, H.Tsugita\*\* and F.Yokoyama\*

(Received January 16, 1996)

Morphology and formation mechanism of poly(4'-oxy-4-biphenylcarbonyl)(POBP) crystals obtained by solution polymerization were firstly treated. It was concluded that the formation mechanism of the bundlelike aggregates of fibrillar crystals in POBP was fundamentally similar to that in POB whiskers. Secondly the copolymerization effects of m-acetoxybenzoic acid and 4-(4-acetoxyphenyl)benzoic acid on the morphology of POB whiskers were studied. The experimental results strongly supported our proposal for the formation mechanism of whiskers which was consisted of crystallization of oligomers with a critical length as lamellae from solution and solid state polymerization of oligomers between lamellae. Finally, the formation mechanism of poly(p-oxy-cinnamoyl) spherical products during solution polymerization was treated. The formation of these spherical products could be understood by overlapped phase diagram of melting depression curve and consolute curve of oligomers-solvent system.

**Key-words:** morphology control, aromatic polymers, phase separation, polymer whisker, polymer beads, rigid rod polymers

#### 1. 緒言

剛直棒状鎖からなる芳香族ポリマーは、優れた耐熱性ととも高強度・高弾性率を有することが予測され、高性能材料への展開が期待されて久しい。この力学特性を材料に充分反映させるには、ポリマー分子鎖を一方向に規則正しく配列させる必要があり、高次構造の形成法が非常に重要となる。しかし、一般に剛直棒状鎖からなる芳香族ポリマーの多くは不溶不融性であり、成型加工性に乏しい。それゆえに、物理的加工法によって、持ち合わせた性能を充分に発揮できるような高次構造の形成が困難である。この点を克服するために、われわれは全芳香族ポリエステルを中心に重合過程を利用した高分子の高次構造制御に関する研究を行ってきた。その中で、p-アセトキシ安息香酸(p-ABA)を流動パラフィンのような高沸点溶媒中で脱酢酸重合することにより、ポリ(p-オキシベンゾイル)(POB)のウィスカーが得られることを見いだした[1]。その後、POBウィスカーの生成過程での形態的特徴の変化、ウィスカー数の重合時間依存性、重合度の重合時間依存性などを検討した結果、ウィスカーの生成機構はFig.1に示したように、1) 溶媒中で生成したオリゴマーの板状結晶化、2) 板状結晶上のらせん転位をきっかけにしたオリゴマーのスパイラル成長による積層結晶化、3) 積層したラメラ結晶間でのオリゴマー分子の後重合による高重合度化、によると結論した[2,3]。このように、重合過程でのウィスカーの生成はオリゴマーの結晶化によ

\*岡山大学環境理工学部環境物質工学科、700 岡山市津島中 2-1-1

\*\*岡山大学自然科学研究科、700 岡山市津島中3-1-1

\*Department of Environmental Chemistry and Materials, Faculty of Environmental Science and Technology, Okayama University, 2-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700, Japan

\*\*Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700, Japan

て支配された構造形成過程と言える。そしてもう一つの重要な点は、結晶化するオリゴマーが溶液中での重合によって逐次生成することであり、結晶化とオリゴマー生成の両速度過程の兼ね合いがウィスカー生成を支配していることである。一方、POB以外の芳香族ポリエステル並びにポリチオエステルについてもウィスカー生成の可能性を検討し、ポリ(オキシ-2,6-ナフタレンジイルカルボニル)やポリ(4-メルカプトベンゾイル)についてもPOBと同様にウィスカー生成が可能であることを明らかにした[4,5]。

今回、4-(4-アセトキシフェニル)安息香酸(APBA)の溶液重合結晶化過程並びにp-ABAとm-アセトキシ安息香酸(m-ABA)の溶液共重合結晶化過程を詳細に検討した結果、POBウィスカーの生成機構の正当性を支持する結果が得られたので報告する。また、p-ABAとAPBAの溶液共重合過程で得られる生成物について検討中に、中間の共重合仕込組成では、その形態的特徴が球状或いは塊状を示すことから、通常の結晶化とは全く異なるオリゴマーの液-液相分離過程を通して生成物が生じたと思われる例を見いだした。さらに、ホモポリマーであるポリ(p-オキシシンナモイル)(POC)の溶液重合においても表面の滑らかな球状生成物が生じ、同様な過程を経て構造形成が起こっていることを示す結果が得られた。そこで、溶液重合過程におけるオリゴマーの液-液相分離による構造形成過程についても報告する。

## 2. 実験

### 2-1 溶媒とモノマー

液状パラフィン(LPF)並びにサームS800(TS-8)(新日本製鉄化学株式会社製芳香族系熱媒)を減圧蒸留し、重合溶媒として用いた。

モノマーであるp-ABA,m-ABA,APBP並びに4-アセトキシケイヒ酸(ACA)は、それぞれ対応するヒドロキシカルボン酸を原料とし、無水酢酸でアセチル化して合成した。モノマー純度は高速液体クロマトグラフにより確認した。

### 2-2 重合

温度計並びに攪拌装置を備えた150mlの筒型反応器にポリマー濃度で1 wt/vol%になるようにモノマーと溶媒60mlを入れ、窒素ガスを緩やかに流しながら15°C/min.の昇温速度で加熱した。攪拌はモノマーが均一溶解した時点で停止し、以後重合は静置状態で行った。所定温度に達した後、同温度で所定時間重合を続けた。重合終了後、熱時濾過により生成物を単離し、ヘキサンとアセトンで数回洗浄した。

### 2-3 生成物の分析

生成物の形態は、走査型電子顕微鏡並びに透過型電子顕微鏡により観察した。生成物の重合度は、試料をNMRチューブ中濃硫酸で加水分解した後、アセチル末端基を200MHz<sup>1</sup>H-NMRで測定し算出した。また、共重合組成比は、同様に試料を加水分解した後<sup>1</sup>H-NMRで分析した。

## 3. 結果及び考察

### 3-1 結晶化に夜オリゴマー相分離過程を利用した高次構造形成

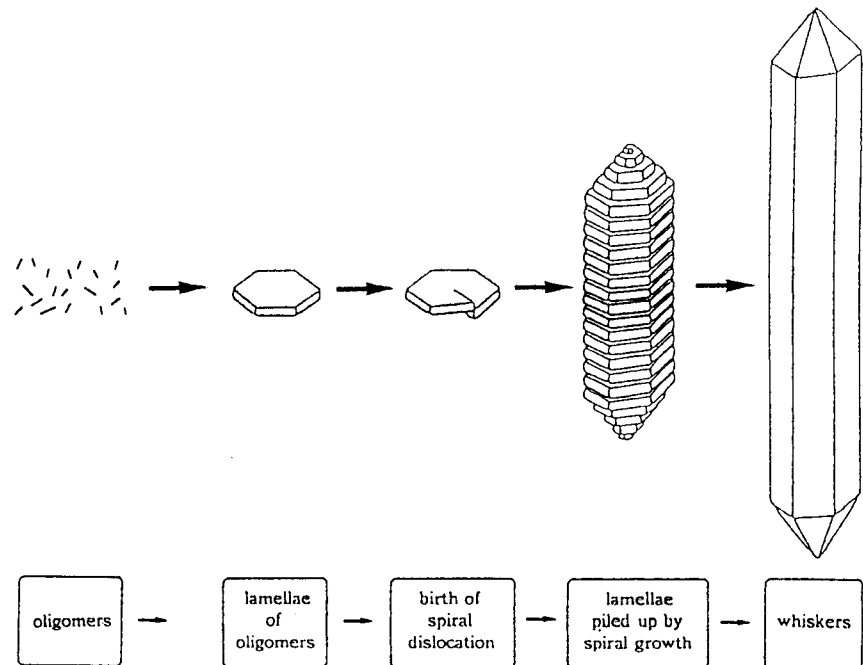


Fig.1 Schematic drawing of formation mechanism of POB whiskers.

3-1-1 ポリ(4'-オキシ-4-ビフェニルカルボニル)の溶液重合結晶化

ABAと同族列であるAPBAを出発モノマーとしてTS-8中で溶液重合結晶化を行うと、Fig.2に示すようなポリ(4'-オキシ-4-ビフェニルカルボニル)(POBP)のフィブリル結晶集合体を得られた。この生成過程を検討した結果、やはり重合初期において溶液中で生成したオリゴマーの板状結晶化とらせん成長によるレンズ状結晶化が起こっていることがわかった。POBの場合と同様に、透過型電子顕微鏡からFig.3のように明確にらせん成長痕が観察された。しかし、この系ではPOBの場合と比較してオリゴマーの生成速度が非常に遅いために、POBウィスカーのように50 $\mu\text{m}$ に及ぶ積層が起こらず、330 $^{\circ}\text{C}$ 2時間後でも径2-3 $\mu\text{m}$ で、厚さが0.2-0.3 $\mu\text{m}$ のレンズ状結晶になったと思われる。重合時間に対し、結晶の収率と重合

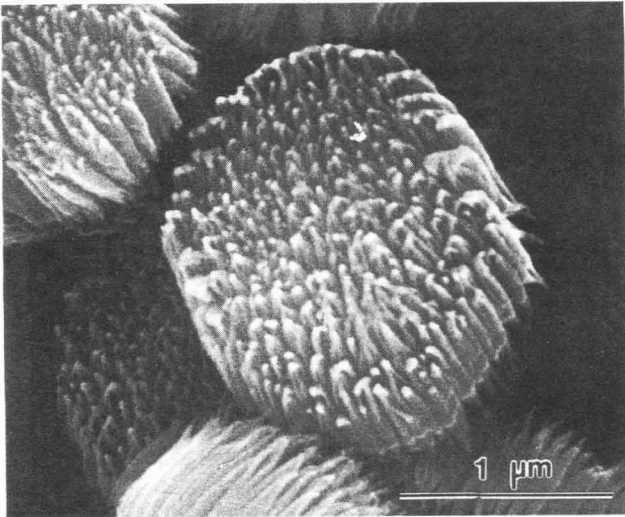


Fig.2 Scanning electron micrograph of POBP crystals obtained in TS-8 at 330 $^{\circ}\text{C}$  for 4h.

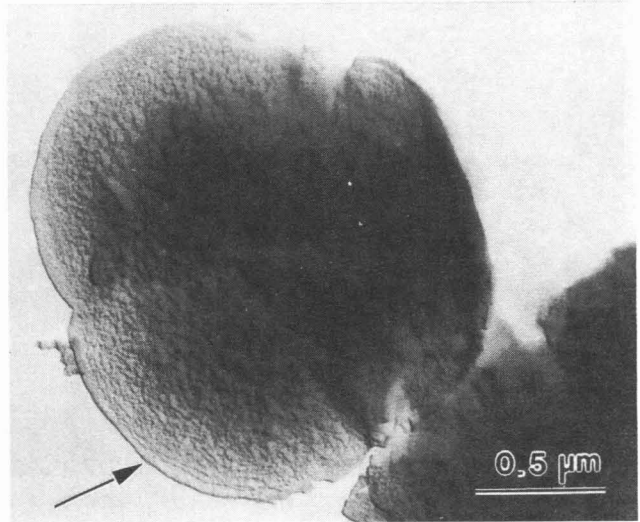


Fig.3 Transmission electron micrograph of POBP crystals obtained in ThermS-800 at 330 $^{\circ}\text{C}$  for 1 h.

度の増加の様子をPOBと比較してFig.4に示した。POBPの場合、このように結晶成長の速度が遅いために固相重合と並行して起こる結晶の再組織化によってレンズの中心ではFig.5のように結晶の細分化が観測された。そして細分化した結晶先端かららせん成長で溶液中からオリゴマーが結晶化し、最終的にフィブリル結晶集合体になると結論できる。このようにPOBウィスカーとPOBPフィブリル結晶集合体は、形態的には大きく異なっているが、本質的には類似の生成機構で生じていることがわかった。この結果は、従来のウィスカー生成機構の普遍性を支持している。POBPフィブリル結晶集合体の生成機構の模式図をFig.6に示した。

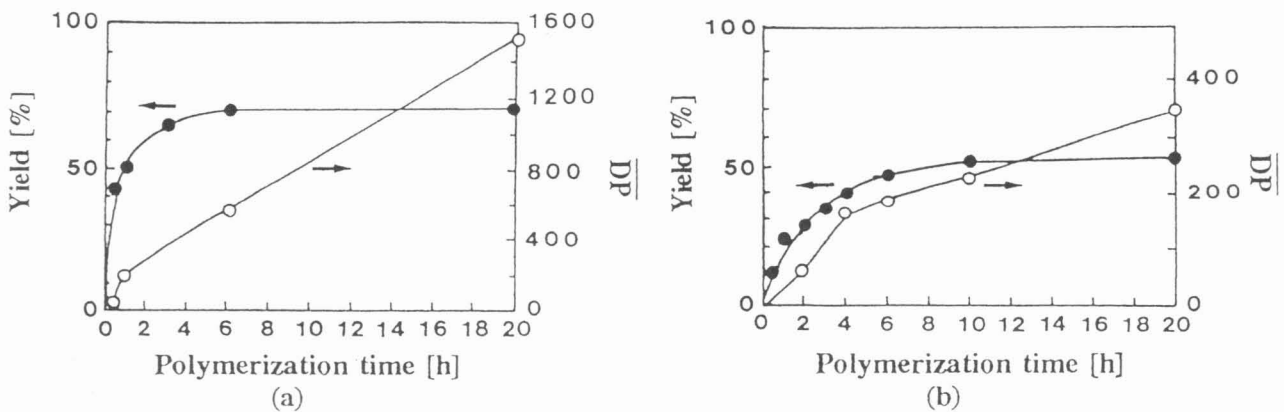


Fig.4 Time dependence of yield (●) and DP (○). (a) POB whiskers obtained in LPF. (b) POBP crystals obtained in TS-8.

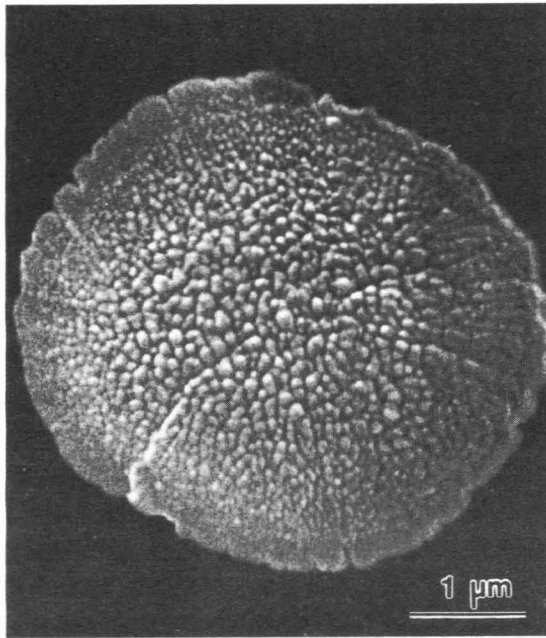


Fig.5 Scanning electron micrograph of POBP crystals obtained in TS-8 for 2h.

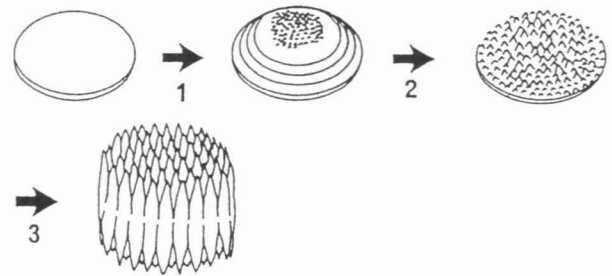


Fig.6 Schematic drawing of formation mechanism of POBP bundlelike aggregates of fibrillar crystals.

### 3-1-2 p-アセトキシ安息香酸とm-アセトキシ安息香酸の溶液共重合結晶化

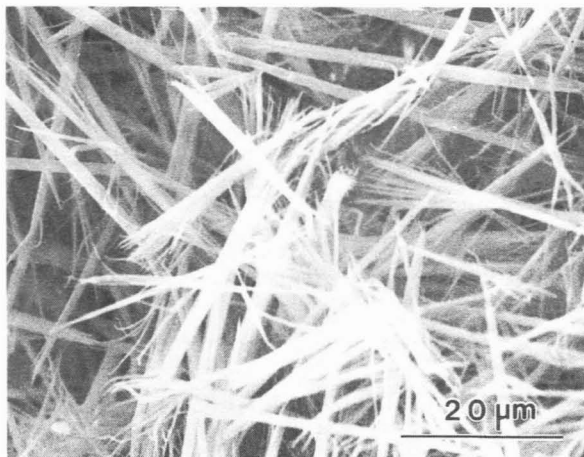
先に述べたように、POBウイスキーの生成は、オリゴマーの結晶化に支配された構造形成過程である。この結論を更に確認するために、溶液共重合過程でのウイスキーの調製を試みた。即ち、溶液中で生成した共重合オリゴマーは結晶化の際に偏析効果を示すことが予想される。TS-8中330°Cでp-ABAとm-ABAの溶液共重合を検討した。その結果、m-ABAの

仕込比で30mol%までは、Fig.7に示すようにウイスキー先端のフィブリル化や放射状形態が顕著になるが、ウイスキーが生成することがわかった。得られたウイスキーの組成分析の結果は、Fig.8に示すようにm-ABAの仕込比が30mol%でもウイスキー中のm-オキシベンゾイル単位は僅か3.8mol%しか存在しなかった。また、収率は仕込比の増加とともに減少した。これらの結果は、ウイスキーの生成がオリゴマーの結晶化で支配された構造形成過程であるという作業仮説を強く支持するものである。

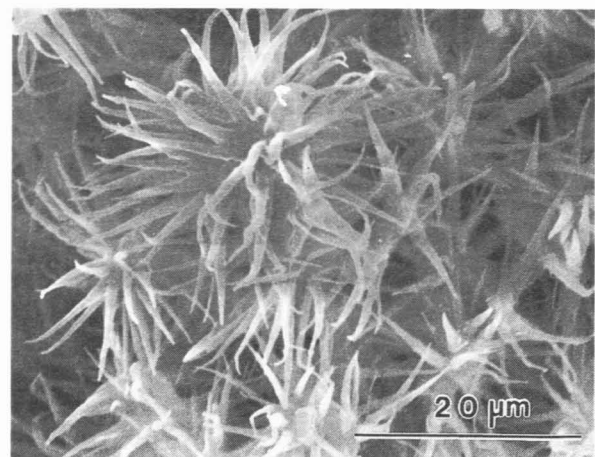
### 3-2 オリゴマーの液液相分離過程を利用し高次構造形成

#### 3-2-1 p-アセトキシ安息香酸と4-(4-アセトキシフェニル)安息香酸の溶液共重合

TS-8中330°Cでp-ABAとAPBAの溶液共重合を行った。その結果、APBAの仕込比が0-5mol%では生成結晶はウイスキー状であるが、その形状はAPBAの増加とともに太く短くなりアスペクト比が60-1まで変化した。また、結晶両端でのフィブリル化が顕著になった。一方、APBAが70-100mol%ではフィブリル状結晶集合体が生成し、ホモポリマーであるPOBPの形態的特徴に類似していた。これに対し中間



(a)



(b)

Fig.7 Scanning electron micrograph of needle-like crystals obtained during solution copolymerization. (a) molar fraction of m-ABA in feed is 20mol%. (b) molar fraction of m-ABA in feed is 30mol%.

の仕込比である10–60mol%では生成物はFig.9に示したような塊状形態を示し、溶液からの結晶化によってこの構造が発生したとは考えられない。Fig.10に示すように結晶収率も5mol%と70mol%で極小をしめし、仕込組成比の両側では共重合オリゴマーの溶解性の増加やオリゴマー結晶化時における偏析効果で結晶の収率が減少したと考えられる。これに対し中間の仕込比の領域では収率は再び増加した。また、生成物をKOHメタノール溶液中で加水分解し共重合組成比を高速液体クロマトグラフで測定したところ仕込mol比と一致する傾向を示した。これらの事実は、中間のモノマー仕込比ではオリゴマーのいわゆる結晶化で構造形成が行われているのではなく、液-液相分離で構造形成が起きていることを強く示唆している。

### 3-2-2 ポリ(p-オキシシナモイル)の溶液重合結晶化

モノマーとしてACAを用い、溶液重合過程における構造形成を検討した。種々の重合条件下で得られたポリ(p-オキシシナモイル)(POC)生成物は、重合の起こる温度範囲の中で低温では板状結晶集合体が生成するが、一般的にはFig.11に示すような表面の滑らかな球状形態であった。この球状生成物は、重合温度が高いほど、モノマー濃度が高いほど、貧溶媒ほど大きくなる傾向を示した。また、重合時間に対して生成物の直径は、収率と対応して増加し、Fig.12のような時間を過ぎると一定になった。また、Fig.13のように収率と生成物の形状パラメーター並びに密度から求めた球状生成物数は重合時間とともに減少する傾向を示した。このような形態的特徴、重合条件による球状生成物の大きさ、重合時間による球状生成物数の変化は、液-液相分離で構造形成が起こっていることを強

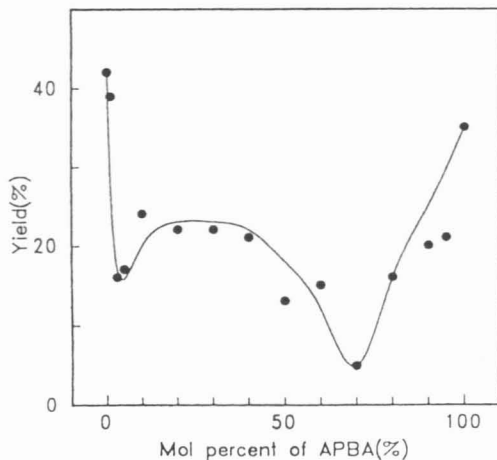


Fig. 10 Yield versus APBA content in feed. The product were obtained at a monomer concentration of 1.0wt/vol% at 330°C for 5h.

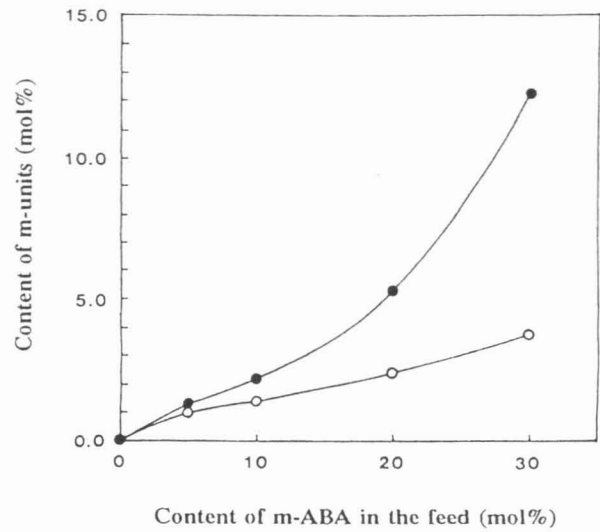


Fig. 8 Contents of m-units in precipitated materials (●) and in whiskers (washed with perfluorophenol) (○) against molar ratio of monomer mixture in feed.

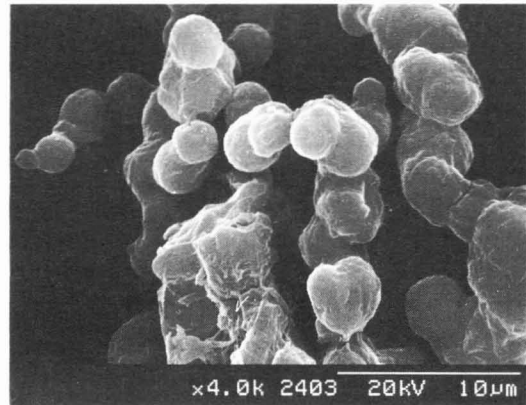


Fig. 9 Scanning electron micrograph of precipitates of copolymer obtained with polymerization of mixture of p-ABA and APBA.

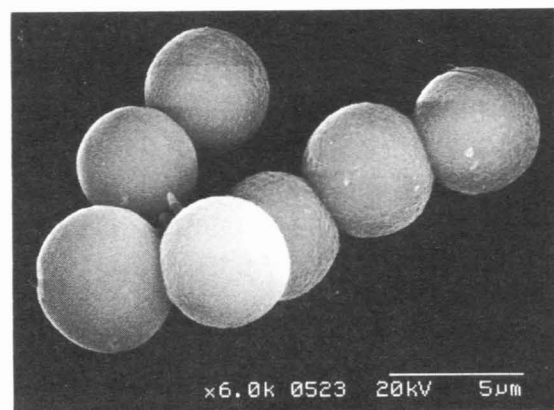


Fig. 11 Scanning electron micrograph of spherical products of POC obtained during solution polymerization in TS-8 at 320°C.

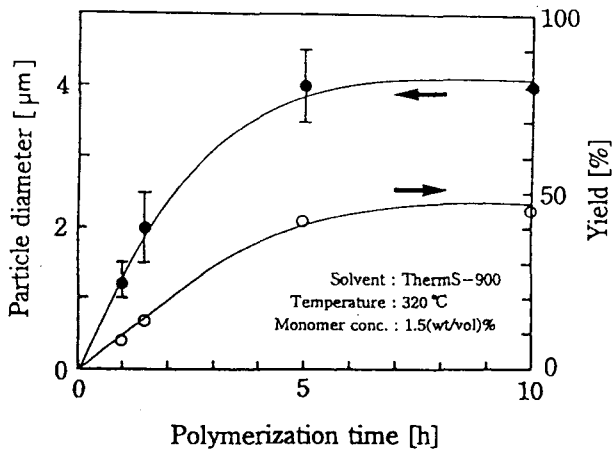


Fig. 12 Relationship between diameter, yield of POC spherical products and polymerization time.

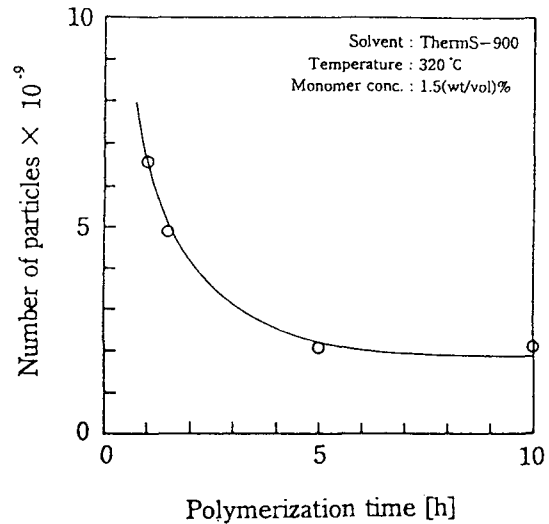


Fig. 13 Relationship between number of POC spherical products and polymerization time.

く示唆するものである。重合時間とともに球状生成物数が減少する結果は、液-液相分離により生成した濃厚相液滴の融合によると解釈することができる。これについては、次項で詳しく述べる。

### 3-3 溶液重合過程におけるオリゴマーの液-液相分離と結晶化

ポリマーと溶媒の2成分系に於ては、水素結合などのような特別な相互作用がない場合には、融点-組成曲線と相互溶解度曲線とが重畳した相平衡状態が発現することが知られている[6,7,8,]。本研究で対象としている重合過程で生成するオリゴマーと重合溶媒の2成分系も、オリゴマーと溶媒間に水素結合などの引力が介在しない斥力系であり、Fig.14に仮想滴に示した相平衡状態を考慮することができる。重合の進行により均一相中のオリゴマー濃度が上昇すると、重合温度によっては融点-組成曲線を横切る場合と相互溶解度曲線を横切る場合とがある。前者の場合、飽和濃度を越えたオリゴマーは結晶として析出し(結晶化による相分離)、ウィスカーやフィブリル状結晶集合体のような晶癖の明確な生成物が得られることになる。これに対して、後者の場合は、オリゴマー濃度が重合の進行とともに上昇するため、核形成と成長型の液-液相分離が進行し、その結果、濃厚相は球状の液滴として分散する。そして、分散した液滴がオストワルド成長と融合を繰り返しながら大きくなると考えられる。希薄相に比べ濃厚相内ではオリゴマー濃度が著しく高いために重合が起こりやすい環境にあり、オリゴマーの重合度上昇によって液滴形状を保持したまま固化すると理解できる。POCの場合は、POBに比べてオリゴマーの融点-組成曲線が低温側にシフトし相互溶解度曲線はそれほど大きく低温側にシフトしないために、結果とした液-液相分離領域が広がり、液-液相分離を経由した高次構造形成が起きたと考えられる。また、POBとPOBPの共重合の場合は、中間の仕込組成が中間組成に近いほどオリゴマー

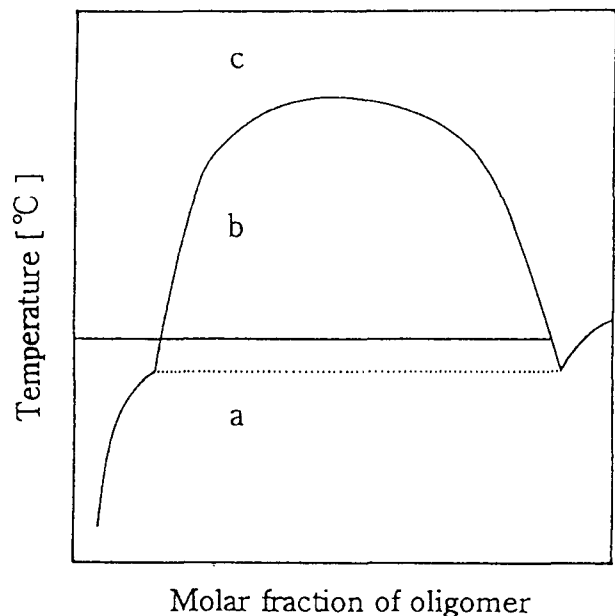


Fig. 14 Schematic phase diagram of partially miscible two component system consisting of oligomer and solvent.

a: crystals and solution, b: concentrated solution and dilute solution, c: solution.

の融点-組成曲線が低温側に大きくシフトするために相互溶解度曲線を横切るようになり、液-液相分離を經由して高次構造が形成されたと結論できる。

#### 4. 結論

溶液重合での重合反応により誘起される生成オリゴマーの相分離過程を利用することにより、ウイスキーやフィブリル状結晶のようなポリマー結晶や表面の滑らかなポリマービーズといった多様な高次構造を創製できることが明かとなった。本研究で示した高次構造形成法は、特に難加工性剛直高分子に合目的な高次構造を付与する方法として重要である。

#### 5. 参考文献

- 1) 加藤康夫, 遠藤誠司, 木村邦生, 山下祐彦, 次田 浩, 物延一男, 高分子論文集, 44, 35 (1987)
- 2) 山下祐彦, 加藤康夫, 遠藤誠司, 木村邦生, 次田 浩, 物延一男, 高分子論文集, 44, 41 (1987)
- 3) Y.Yamashita, Y.Kato, S.Endo and K.Kimura, *Macromol. chem. Rapid Commun.*, 9, 687 (1988)
- 4) K.Kimura, S.Endo, Y.Kato and Y.Yamashita, *Polymer*, 34, 1054 (1993)
- 5) K.Kimura and Y.Yamashita, *Polymer*, 35, 3311 (1994)
- 6) H.C.Raine, R.B.Richards and H.Ryder, *Trans. Faraday Soc.*, 41, 56 (1945)
- 7) R.B.Richards, *Trans. Faraday Soc.*, 42, 10 (1946)
- 8) P.J.Flory, L.Mandelkern and H.K.Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2532 (1951)