

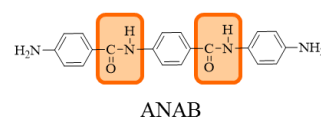
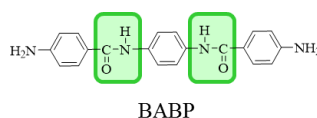
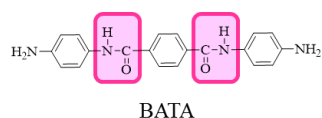
重合結晶化による芳香族ポリアミドイミド結晶の高次構造形成 一定序的連鎖配列の影響の解明

岡大院環境 藤原響美, 新史紀, 山崎慎一, ○木村邦生

【背景】 重合と高次構造制御を同時に行う重合結晶化法を用いて, 芳香族ポリアミドであるポリ(*p*-フェニレンピロメリットイミド)(PPPI)や芳香族ポリアミドであるポリ(*p*-ベンズアミド)(PBA)の結晶形態制御を検討してきた^[1,2]. PPPI では, 分子鎖が結晶の長さ方向に配向している菱形状結晶が得られる. PBA では板状結晶が生成し, 分子鎖は板面に対して垂直な厚さ方向に配向している. PBA 以外の芳香族ポリアミドでは, 板面に垂直に分子鎖が配向した板状結晶が生成する. この分子鎖配向と結晶形態の違いは, アミド結合に特有な水素結合を介した強い分子鎖間凝集力に起因している^[3]. そこで本研究では, アミド結合が結晶形態の形成に及ぼす影響を明らかにすることを目的として, アミド結合とイミド結合からなる芳香族ポリアミドイミド(PAI)について, アミド結合の方向に由来する定序的連鎖配列ならびにアミド結合とイミド結合の比率(R_{imide})の違いが結晶形態に及ぼす影響について検討した.

【実験】 アミド結

合内包型ジアミンである *N,N*-ビス(4-アミノフェニル)テレフタルアミド(BATA),



1,4-ビス(4-アミノベンズアミド)フェニレン(BABP)ならびに 4-(4-アミノベンズアミド)-*N*-(4-アミノフェニル)ベンズアミド(ANAB)を合成した. 重合管に無水ピロメリット酸(PMDA)とジベンジルトルエン混合物(松村石油(株)製バーレルサーム 400)を仕込み, 窒素雰囲気中で 330°C まで昇温した. その後, 等モル量のジアミンモノマーを添加し, 静置下で 6 時間重合した.

【結果と考察】

アミド結合の方向による影響: アミド結合の方向が結晶形態に与える影響を調べるために, BATA, BABP ならびに ANAB を用いて PMDA との重合を行った. $R_{imide} = [\text{imide linkage}] / ([\text{imide linkage}] + [\text{amide linkage}])$ は 0.50 である. いずれの重合においても高収率で結晶が得られた. WAXS 測定の結果, いずれの結晶も高結晶性であった. 結晶形態を Fig. 1 に示す. PAI(BATA)では束状凝集体が, PAI(BABP)では板状結晶の球状凝集体が生成した. 非対称ジアミンである ANAB は溶解性が低いため, ANAB と PMDA を別々に溶解させた溶液を混合して重合を行った. その結果, PAI(ANAB)では重合濃度 0.5%で放射状に成長した針状結晶が得られた. ジアミンの異なる 3 種類の PAI 結晶について IR 測定を行い N-H 伸縮振動吸収波長を比較したところ, PAI(ANAB) < PAI(BATA) < PAI(BABP)の順に水素結合の影響が強く, 水素結合による分子鎖間凝集力が弱まることで PAI(ANAB)では針状結晶が生成したと理解できる.

アミド結合とイミド結合の比率による影響: ポリマー構造中に含まれるアミド結合とイミド結合の結合比率が結晶形態に及ぼす影響を検討するため, 4,4'-ジアミノベンズアニリド(DABA)を用いて重合を行った. この場合の R_{imide} は 0.67 である. PAI(DABA)は先端の尖った菱形状結晶であった. TEM による電子線回折の結果から, 結晶中の分子鎖は菱形の長軸方向に配向していることがわかった. PAI(DABA)では, 板状結晶とは大きく異なる菱形状結晶の形態が得られ, アミド結合とイミド結合の比率も結晶形態に影響すると考えられる. 当日は R_{imide} の異なる結果も報告する.

【参考文献】 [1] K. Wakabayashi, T. Uchida, S. Yamazaki, K. Kimura, K. Shimamura, *Macromolecules*, **40**, 239 (2007), [2] K. Kobashi, K. Kobayashi, S. Yamazaki, K. Kimura, *Macromolecules*, **42**, 6128 (2009), [3] 日本ポリアミド・芳香族系高分子研究会編, 新訂最新ポリアミド基礎と応用 -, p.164, エヌ・ティー・エス (2010)

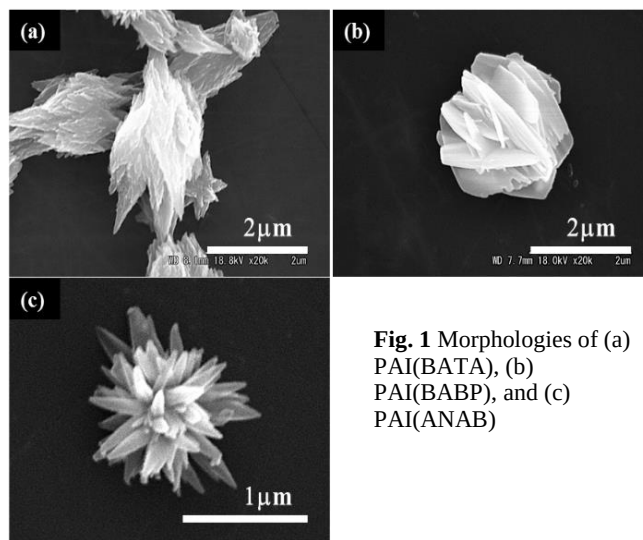


Fig. 1 Morphologies of (a) PAI(BATA), (b) PAI(BABP), and (c) PAI(ANAB)

Morphology Control of Aromatic Poly(amide-imide) Crystals by means of Reaction-induced Crystallization during Polymerization -Influence of Ordered Segment Structure-, Kyoumi FUJIWARA, Hironori ATARASHI, 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: 086-251-8902, Fax: 086-251-8902, E-mail: polykim@cc.okayama-u.ac.jp