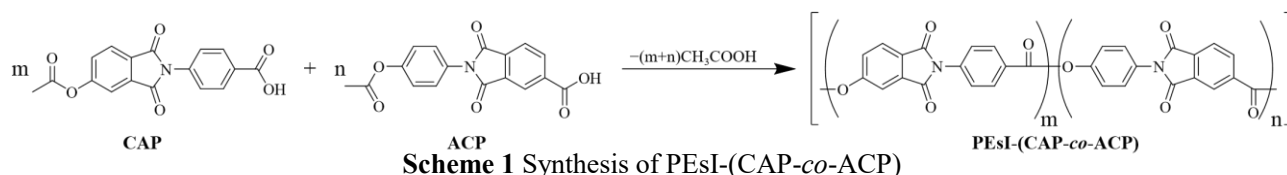


重合相変化により調製したポリエステルイミド共重合体の仕込み比と高次構造の関係

(岡山大院環境) ○小阪一輝、新 史紀、山崎慎一、木村邦生

〈緒言〉重合と同時にオリゴマー結晶化を誘起する重合結晶化法を用いて *N*-(4-カルボキシフェニル)-4-アセトキシフタルイミド (CAP) を重合すると、ポリエステルイミドのらせん状結晶が生成することを見出した^[1]。しかし、アセチル基とカルボキシル基の置換位置が異なる *N*-(4-アセトキシフェニル)-4-カルボキシフタルイミド (ACP) を同条件で重合すると板状結晶しか生成せず、らせん状結晶は全く得られない。このようにエステル結合の方向の違いによって結晶の形態が著しく異なる。そこで本研究では、重合結晶化を用いて CAP と ACP を共重合し (Scheme 1)、共重合仕込み組成がポリエステルイミド (PEsI-(CAP-co-ACP)) の結晶形態に与える影響を検討した。



〈実験〉ジベンジルトルエン混合物を入れた円筒型重合管に、モノマー濃度が 1.0% になるよう CAP と ACP を所定量加え、微弱な窒素気流下で攪拌をしながら 280°C に加熱した。両モノマーが溶解したら攪拌を止め、静置状態で 4 時間重合した。

〈結果・考察〉ACP の仕込みモル組成比 ($f_{ACP} = [ACP] / ([CAP] + [ACP])$) を種々変えて重合を行った。IR 測定により、得られた結晶は高分子量 PEsI-(CAP-co-ACP) の生成を確認した。結晶の形態を Fig. 1 に示す。 $f_{ACP} = 0-0.1$ ではらせん状針状結晶が生成するが、 $f_{ACP} = 0.2$ では樹状結晶、 $f_{ACP} = 0.5$ ではらせん状ではない繊維結晶が生成した。らせん状態は ACP が 20mol% 共重合されると消失することが分かった。ACP の重合では板状結晶であったが、ACP の共重合比率が大きい $f_{ACP} = 0.9$ では、円筒状結晶が生成することが分かった。円筒状結晶の平均長さ、外径、内径ならびに壁厚は、それぞれ約 3 μm 、725 nm、440 nm ならびに 96 nm であった。このような円筒状形態は殆ど報告例がなく、非常に特異的な形態である。この円筒状結晶は $f_{ACP} = 0.7-0.9$ で生成し、そのサイズと f_{ACP} との関係を図 2 に示す。壁厚は一定であったが、外径と内径は f_{ACP} の増加に伴い増加することが分かった。円筒状形態の生成過程を調べるために、 $f_{ACP} = 0.9$ における形態変化を経時的に観察した。その結果、反応初期では板状結晶がみられるが、反応中期になると板状結晶が湾曲することが分かった。このことから、時間の経過とともに板状結晶が湾曲しながら成長し、円筒状結晶が生成すると推察される。

〈結論〉 $f_{ACP} \geq 0.2$ ではらせん形態が消失した。特に $f_{ACP} = 0.7-0.9$ で特異的な円筒状結晶が生成することが分かった。 f_{ACP} の増加に伴い円筒状結晶の外径と内径が増加した。

〈参考文献〉 [1] T. Ohnishi, M. Nakagawa, K. Wakabayashi, T. Uchida, S. Yamazaki, and K. Kimura, *Polymer*, **2016**, 98, 378-386.

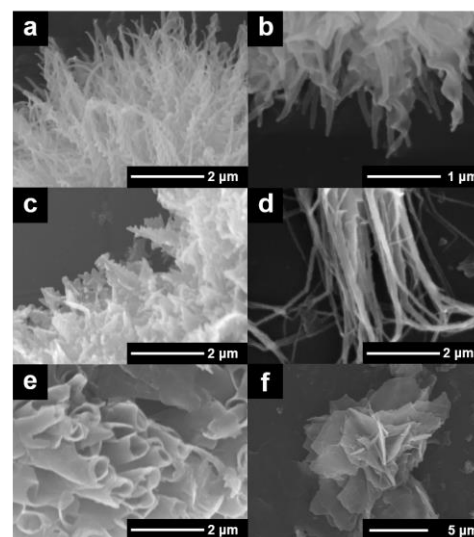


Fig. 1 Morphologies of precipitates at f_{ACP} of (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.5, (e) 0.9, and (f) 1

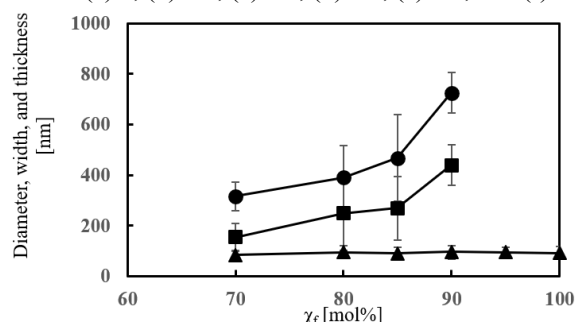


Fig. 2 Plots of (●) outer diameter, (■) inner diameter and (▲) thickness of cylindrical crystals as a function of f_{ACP}

Influence of Copolymerization Ratio on Morphology of Poly(ester-imide) Copolymer prepared by Reaction-Induced Crystallization during Polymerization, Kazuki KOSAKA, 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: +81-86-251-8902, E-mail: polykim@cc.okayama-u.ac.jp