研究速報

(平成3年9月4日受理)

p-アミノ馬尿酸結晶の熱固相重合

京都工芸繊維大学 繊維学部 木村 裕和・坂部 寛・伊藤 孝・小西 孝

THE THERMAL SOLID STATE POLYCONDENSATION OF *p*-AMINOHIPPURIC ACID SINGLE CRYSTAL

Hirokazu Kimura, Hiroshi Sakabe, Takashi Itoh, and Takashi Konishi

Department of Polymer Science, Kyoto Institute of Technology
Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, 606 Japan

ABSTRACT: The crystal of *p*-aminohippuric acid was polymerized in the solid state by annealing at a temperature below its melting point. The reaction was carried out on the *p*-aminohippuric acid crystal at 170 °C for 260 h under reduced pressure. The specimens formed through the thermal solid state polycondensation procedure from original monomer single crystals were examined mainly by means of differential thermal analysis (DTA), X-ray diffractometry and scanning electron microscopic (SEM) observation. In DTA measurements, whereas the endothermic spike peak of a monomer single crystal was observed approximately at 200 °C, the endothermic peak of a polymerized specimen appeared approximately at 380 °C. The polymerized crystal showed slightly oriented polymer rings in the X-ray diffraction pattern. As the result of SEM observation, the many fibrillar structures were found on the surface of polymerized specimens. In conclusion, it is considered that the single crystal of *p*-aminohippuric acid was converted into aromatic polyamide crystal by the thermal solid state polycondensation.

(Received September 4, 1991)

1. 緒 言

固相重合法により合成された高分子は、液相や気相での重合によって得られたポリマーに比べ、特異な構造や特徴的な集合状態がみられる。これは重合反応がモノマー分子の配列や結晶構造によって強い制約を受けながら進むためである。固相重合の重合機構については多くの学説[1]があり一律に説明されていないが、今までに多くのポリマーがモノマー結晶から合成されてきた。また、固相重合においても一般的な重合反応と同様に、逐次型反応と連鎖型反応が存在する。例えば、ビニル系モノマー結晶の固相重合はラジカル重合[2]であり、連鎖型の反応である。一方、逐次型反応の例としては、2,5-ジスチリルピラジン結晶が紫外線や可視光により付加重合する[3]ことや ω -アミノ酸類の単結晶が熱固相縮合重合により高分子量を有するポリアミドを生成する[4]ことなどがあげられる。

特に、固相縮合重合については上述の ω -アミノ酸の

結晶から合成されるナイロンZ型のポリアミドに関する研究が古くから詳細におこなわれており、 ϵ -*n*-アミノカブロン酸の単結晶が熱固相重合により二重配向したナイロン6を形成する[5]ことや11-アミノウンデカン酸および12-アミノドデカン酸の結晶がそれぞれ高度に配向したナイロン11、ナイロン12の結晶に変化する[6,7]ことなどが知られている。著者らは固相重合によって得られるポリマーの微細構造や重合過程におけるモルホロジーの変化に興味があり、 ω -アミノ酸の一種であるグリシン、 β -アラニンの単結晶を熱固相重合し、その構造などについて検討してきた。その結果、グリシン結晶は分子配向したポリグリシンIを生成し、 β -アラニン結晶からはナイロン3-I型の結晶が得られることを報告した[8,9]。さらに、 β -アラニンについては、重合条件によってはモノマー結晶の分子配列に対応した高分子鎖が形成されることが分かった[10]。また、ナイロン66のようなXY型のポリアミドも熱固相重合により得られることも相宅ら[11]によって報告されている。

このように固相重合法によるポリアミド合成の試みは多数おこなわれており、高分子生成機構についても多くの報告がみられるが、固相重合による芳香族ポリアミドの合成に関する研究〔12,13〕は少ない。

そこで、本研究では ω -アミノ酸の熱固相重合と同様の方法を用いて、難燃性や耐熱性に優れた性能が期待できる、鎖状芳香族ポリアミド結晶合成の可能性を探るために、図1に示すような分子式を有する p -アミノ馬尿酸を試料として実験をおこなった。

Fig. 1. A molecular formula of p -aminohippuric acid.

2. 実験方法

2.1 p -アミノ馬尿酸結晶の作成

p -アミノ馬尿酸は市販の試薬特級を用いた。 p -アミノ馬尿酸 5g を 80℃ のエタノール：水 = 2：8 溶液 650 mL に完全に溶解した後、シャーレに移し、暗室に設置した恒温槽内で 30℃ まで徐冷し、結晶を析出させた。析出した結晶の中から長径 5 - 10 mm で欠陥やディスロケーションの少ないものを選び、精製水で洗浄後、暗室にて無水 P_2O_5 を入れたデシゲータ内で一週間減圧乾燥したものを重合用試料とした。

2.2 熱固相重合

p -アミノ馬尿酸の結晶を直径 18 mm、長さ 180 mm の試験管に封入し、0.1 torr に減圧しながら 170℃ のシリコンオイルバス内で 260 時間重合した。また、重合変化率を山崎〔4〕の方法に従い、重合前後の質量減少(w)から脱水量を求めて次式により算出した。

$$X = \{(w/M_{\text{H}_2\text{O}})/(W/M_{\text{mon}})\} \times 100$$

ここで、 W はモノマーの仕込量、 $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 M_{mon} はそれぞれ水、 p -アミノ馬尿酸の分子量である。

なお、モノマー結晶の仕込量は 1.5 g とした。

2.3 示差熱分析

島津製作所製 DT-20B を用い、昇温速度は 20℃/min とし、減圧下で測定した。

2.4 X 線回折

ニッケルフィルターで単色化した $\text{Cu-K}\alpha$ 線を X 線源として用い、ラウエ平板カメラで、理学電機製 X 線発生装置 (Ca. No. 4001A) により、35 kV、20 mA、カメラ距離 30 mm で撮影した。

2.5 走査型電子顕微鏡

Fig. 2. A photograph of the p -aminohippuric acid crystals.

Fig. 3. DTA thermographs of monomer crystal (a) and polymerized crystal in the solid state (b).

試料に Eiko IB-3 型イオンコータを用いて金蒸着 (厚さ 10 - 15 nm) を施した後、日立 S-410 型走査型電子顕微鏡で表面形態を観察した。

2.6 赤外線吸収スペクトル

島津製作所製 FTIR-4200 を用いて KBr 錠剤法によって 4000 cm^{-1} から 400 cm^{-1} の範囲で測定した。

3. 結果ならびに考察

図2には得られた p -アミノ馬尿酸結晶の写真を示した。結晶は無色透明の柱状晶で、7 - 10 日程度で長径 1 - 20 mm に成長した。

p -アミノ馬尿酸の結晶は重合時間にともない白濁し、黄色に着色した。また、260 時間重合したときの重合変化率は 98.4% であった。

なお、重合物の溶解性を常温の溶媒数種を用いて調べ

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of monomer crystal (a) and polymerized crystal in the solid state (b).

Fig. 5. A SEM photograph of the surface of the polymerized *p*-aminohippuric acid crystal.

たところ硫酸にのみ可溶であった。

図3に示差熱分析の結果を示した。モノマー結晶の熱分解点はおよそ200°Cであったが、重合生成物からは、380°C付近にブロードな吸熱ピークが得られた。このブロードな吸熱ピークの形状は重合物の分子量分布によるものと考えられるが、低温度側が融点、高温度側が分解点である可能性もある。

図4にX線回折写真を示した。aはモノマー結晶から得られたもので、モノマーに特有のラウエの回折点が現われている。bに示した重合生成物の回折像には数本のポリマーリングが現れており、配向性もわずかに認められる。また、モノマーや低分子量物質の存在を示すラウエの回折点は認められない。重合変化率の結果と考え合わせると、得られた重合物は、低分子量物質ではないものと推察される。

図5に重合生成物の走査型電子顕微鏡写真を示した。一方向に配列したフィブリル様の構造物が観察された。このような形態はグリシンやβ-アラニンの固相重合物からも観察され、X線回折像における配向性に対応するモルホロジーである。

ところで、*p*-アミノ馬尿酸の固相重合反応としては次の4つの反応が考えられる。

式1は分子の両末端基間で脱水縮重合反応が起こり鎖状芳香族ポリアミドが形成されるモデルで、式2は*p*-アミノ馬尿酸分子の中央付近にある-NH-とカルボキシル基間で重合するケースを示している。式3は式1、式2の反応がランダムもしくは交互におこることを、式4は閉環して高分子にならない場合を示したものである。

式4はラクタムが形成される反応を示したものである。固相重合ではラクタムは昇華して系外に放出されるという報告[4]もあるが、本実験においては重合管や減圧口に昇華跡が全くみられなかった。したがって、この反応がおこることは考え難い。次に式3であるが、重合が結晶内での固相反応であり、モノマー分子の運動状態に制限のあることやX線回折像に配向性が認められ

Fig. 6. Infra-red absorption spectra of monomer crystal (a) and polymerized crystal in the solid state (b).

ることから式3による反応にも無理があると思われる。

示差熱分析によれば重合物の吸熱ピークが380℃付近とかなりの高温領域にみられる。仮に、式2の反応であれば重合物の吸熱ピークはもっと低温側側に現われるはずである。さらに、この温度はPETの融点より100℃以上も高く、Nomexの熱分解点より35℃程度低い値であることなどから、重合物は主鎖にベンゼン環を有しているものと考えられる。

また、図6に示した赤外線吸収スペクトルの結果をみても、モノマー結晶のIRスペクトルには1750 cm⁻¹に遊離の-COOHによる吸収や-NH₂の存在を示す3400 cm⁻¹付近の2本のピーク、さらに770 cm⁻¹には -NH₂の-NH₂面内変角振動によると考えられる吸収などがはっきりと認められるが、重合物のIRスペクトルではこれらの吸収がほぼ消滅していることからp-アミノ馬尿酸の固相重合は式1の反応によるもののが妥当である。

今後、さらに詳細に固相重合したp-アミノ馬尿酸の構造などについて検討を進める予定である。

文 献

1. C. D. Papaspyrides and E. M. Kampouris, *Polymer*, **25**, 1984, 791
2. B. Baysal, G. Adler, D. Ballantine, and P. Colombo, *J. Polym. Sci.*, **44**, 117 (1960)
3. M. Hasegawa and Y. Suzuki, *J. Polym. Sci.*, **B-5**, 813 (1967)
4. 山崎 隆, 学位論文(京都大学) (1985)
5. E. M. Masshi, N. Morosoff, and H. Morawetz, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, 2033 (1967)
6. E. M. Masshi, *Macromol. Chem.*, **180**, 1603 (1979)
7. 井川時實, 島村 薫, 横山文義, 物延一男, 森 義一, 田中嘉充, 織学誌, **42**, T403 (1986)
8. 小西 孝, 羽田次夫, 木村裕和, 高分子論文集, **41**, 51 (1984)
9. 坂部 寛, 中村裕義, 木村裕和, 小西 孝, 織学誌, **45**, 493 (1989)
10. H. Kimura, H. Sakabe, T. Itho, and T. Konishi, *Sen'i Gakkaishi*, **47**, 447 (1991)
11. 相宅省吾, 富岡政洋, 荒木忠昭, 高分子化学, **23**, 415 (1966)
12. 宇野敬吉, 新梅数馬, 中山哲夫, 日化誌, **9**, 1584 (1975)
13. C. Galiotis and R. J. Young, *Polymer*, **1983**, 1023