一般報文

(平成6年2月17日受理)

ポリ(*p*-オキシシンナミル)の溶液重合結晶化

岡山大学工学部 次田 浩・横山 文義・山下 祐彦

Crystallization of Poly(*p*-oxycinnamyl) during Solution Polymerization.

Hiroshi Tsugita, Fumiyoshi Yokoyama, and Yuhiko Yamashita

Faculty of Engineering, Okayama University, Tsushima, Okayama, 700 Japan

Abstract: Poly(*p*-oxycinnamyl) (POC) crystals were obtained by polyesterification of 4-acetoxy cinnamic acid under elimination of acetic acid in aromatic solvent, Therm-S900. Morphology and structure of the crystals were studied by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and wide-angle X-ray powder diffractometry. Conformational simulation of POC was also made. The crystals were obtained as mixture of spherical, rod-like, and lamellar morphologies. The existing ratio of the morphologies depended on the preparation conditions, temperature, concentration, and time. The rod-like crystals were only observed in the limited preparation conditions, 280-290 °C and 1.0-2.0 wt%. With increasing temperature and concentration, the spherical crystals became predominant. Based on the results, it was assumed that this polymerization system was characterized by two mechanisms: one is related to the formation of spherical crystals which were obtained from molten oligomer droplets formed by the phase separation, and the other is related to the formation of crystals with the other shapes as rods and lamellae from solution. It was revealed that the crystal system of POC prepared at 1.5 wt% of monomer and 280 °C was orthorhombic with $a=0.82\text{nm}$ and $b=0.48\text{nm}$.

(Received February 17, 1994)

1. 緒 言

高分子材料の高機能化、高性能化をはかるためには、高分子鎖が有する理論的性能を十分に発揮させるための成形加工技術が要求される。可撓性ポリエチレンのゲル紡糸・超延伸により得られる伸びきり鎖繊維にその成功例の一つを見ることができる。この繊維の強度は従来の繊維に比べて飛躍的に向上している[1]。しかしながら、この種の分子鎖の配列制御はまだ研究の途上にあるといえよう。一方、剛直高分子は文字どおり伸びきり鎖構造を持ったまま結晶化すると考えられ、高強度材料としての利用に期待がかけられてきた。しかし、不溶不融性のため従来の成形加工法を受け付けられないことも明らかである。そのため、性能をある程度犠牲にしても成形加工性が優先されている。

このような点に鑑みて、われわれはこれまで縮合系での溶液重合過程を利用した剛直高分子結晶の形態制御について研究を行ってきた。例えば、ポリ-*p*-オキシベンゾイル (POB) やポリ-2-オキシ-6-ナフトイル (PON) は、温度、濃度、時間、溶媒などの重合条件の

選定次第で、長さや太さがほぼ一定のウィスカーとして調製可能なことを示した[2-5]。それまでは高分子ウィスカーとして唯一知られていたものは、トリオキサンのカチオン重合によるポリオキシメチレン[6,7]であったことから、縮合法によるウィスカー調製の成功はこの分野の今後の展開に寄与するところが大きい。

本研究では、溶液重合過程を利用した形態制御法を他の剛直高分子に適用することを考え、4-アセトキシケイ皮酸 (4-ACA) を出発モノマーとして得られるポリオキシシンナミル (POC) の重合結晶化について検討を行った。その結果、POB や PON の場合のようなウィスカーは得られなかったものの、結晶形態と結晶の生成機構について有用な知見が得られたので報告する。

2. 実 験

2.1 溶 媒

芳香族系のサーム S 800[®] (TS 8)、サーム S 900[®] (TS 9) (ともに新日本製鉄(株)製)と流動パラフィン (LPF) は減圧蒸留したものを重合溶媒として用いた。ベンゾフェノン (BPN) は市販の特級試薬をそのまま重

Table 1 Polymerization Conditions for POC Crystals

Solvent	Monomer conc. (wt%)	Dissolution temp. of monomer (°C)	Temp. (°C)	Time (h)	Morphology
BPNa)	1.5	136	300	2, 3, 9	lamellae
TS8b)	1.5	155	300	2, 4, 7	lamellae
TS9c)	1.5	165	300	1, 2, 3, 4, 5, 10	slabs, rods
LPFd)	1.5	193	300	1, 3, 8	rods

a)Benzophenone, b)Therm-S800, c)Therm-S900, d)Liquid paraffin

合溶媒として用いた。

2.2 4-ACAの合成

トルエン200 ml 中で市販の4-ヒドロキシケイ皮酸(4-HCA) 20 gに、ピリジンの存在下、攪拌しながら無水酢酸を滴下し24時間反応させた。反応終了後、系を塩酸性とし、得られた沈澱物を濾別し、真空乾燥して4-ACA粗生成物とした。それを酢酸エチルから再結晶化することにより融点206 °Cの結晶を得た。赤外分光分析法、核磁気共鳴法で構造の同定を行った。高速液体クロマトグラフィーを用いて純度99.8%以上であることを確認した。

2.3 重 合

温度計と制御用熱電対を取り付けた200 mlの三ツ口フラスコを高温浴として用いた。反応容器として、内径21 mmの試験管を用い、それに所定量の4-ACAと、20 gまたは20 mlの蒸留した溶媒を入れた。溶媒の酸化防止のためと重合により発生する酢酸の系外排出のために、反応容器内に窒素ガスを緩やかに流しながら、約10 °C/minの昇温速度で加熱した。重合は静止系で行った。設定重合温度に達した後、その温度で所定時間重合を行い、溶媒と共に重合物をヘキサン中に展開しデカンテーションにより溶媒の大部分を取り除いた。さらに重合物中の溶媒を完全に取り除くため、ヘキサン中に分散させ遠心分離器を利用して沈澱させる操作を3回以上繰り返し、最後に真空乾燥した。収量を測定した後、フェノールと1,1,2,2-テトラクロロエタンの1:1混合液(以下Phenol-TCEと略す)で重合物中の可溶部分を完全に分離抽出した。不溶性残渣を60 °Cで真空乾燥し、それを以下の測定に供した。また、抽出液から回収した糊状の沈澱物を風乾し若干の測定を行った。

2.4 形態観察

日立S-2150型走査電子顕微鏡で生成結晶の形態観察を行った。その一部は日立H U-200 E型透過電子顕微鏡で観察した。また電子線回折における結晶の格子定数

Fig. 1 Relationship between polymerization time and yield in various solvents (●), TS 9; (■)TS8; (◆), LPF; (▲),BPN

Polymerization temp., 290 °C; monomer conc., 1.5 wt%.

算出のための内部標準として、カーボンメッシュ上にAlを蒸着した。

2.5 広角X線回折

理学電機株のX線粉末回折計で、X線源としてグラファイトモノクロメーターで単色化したCuK α 線を用いて生成結晶の回折図形を記録した。

2.6 赤外分光分析

島津製作所のIR-460赤外分光光度計を使用してKBr錠剤法で測定した。

3. 結果及び考察

3.1 重合過程の観察

各種の溶媒を用いた場合の300 °Cでの重合条件を表1に、また溶媒ごとの収率(析出物重量/完全に脱酢酸した場合の仮想的な重量)の重合時間による変化を図1に示す。この結果から、どの溶媒を用いた場合でもこの温

度では約5時間の重合で収率が一定になっていると判断できる。

用いた全ての溶媒中での昇温過程で、肉眼的には均一に溶解したと判断できる温度があった。表1にはそれをモノマーの溶解温度として示した。そこから重合温度に達する過程で系が次第に透明のまま黄色に着色し、時間経過とともに徐々に薄黄色に濁ってくるのが確認できた。濁りの発生する時間は溶媒によって異なっており、LPFが最も早く、次いでTS9、最も遅いのがBPNであった。生成物回収後の溶媒には黄変が全く見られず、酸化や熱分解はほとんど起きていないと思われた。また、回収した結晶は、重合条件により程度は異なるものの必ず黄色に着色していた。すなわち、昇温過程で生成したオリゴマーにより溶液は着色し、さらに重合度が上がった段階で、相分離や結晶析出などによって濁りが発生したものと考えられる。今回用いた4種類の溶媒の中では、TS9のみ高収率で重合物が得られているが、その高収率の原因は明らかにできなかった。しかし、新しい重合結晶化挙動を示す球状や棒状の結晶形態が得られたことから重合溶媒としてTS9を選択した。本報告ではその結果について述べる。

3.2 走査電子顕微鏡による形態観察

Phenol-TCE混合液による抽出前後で生成結晶の形態を比較したところ、抽出前に観察されたフレーク状物が抽出後には観察されなくなった。したがって、フレーク状物はPhenol-TCE混合液に溶解する性質があると判断でき、他の形態のものとは構造の点でも基本的に異なっていると想像される。ここでは、Phenol-TCE混合液に不溶性の結晶について検討を加える。まずTS9中、重合温度280℃、モノマー濃度1.5 wt%で5時間重合した場合に析出してくる結晶の走査電子顕微鏡写真を図2(a)(b)に示す。(a)には中心から放射状に成長した棒状結晶を示しているが、そのそれぞれの長さは10 μm前後で太さは1 μm程度である。POBウィスカー[2,4,5]と比較すると、太さは同程度であるものの、長さは短く先端部と中央部の太さがほぼ均一であった。さらに左右どちらかにねじれた特徴的な形態を持つ。ねじれのピッチは約1.2 μm程度である。(b)には棒状結晶と混在するラメラ晶の集合体を示す。この反応条件では、棒状結晶とラメラ晶の集合体は2:1程度の割合で観察された。しかし、重合時間、重合温度、初期モノマー濃度などの反応条件が、結晶の形態にさまざまな影響を与えることが明らかになった。以下にその結果について考察する。

まず、重合時間ごとの結晶形態の変化を観察した。重合温度が300℃以下、モノマー濃度が2 wt%以下で、重合時間の短いものには棒状結晶が見あらず、小さな

(a)

(b)

Fig. 2 Scanning electron micrographs of POC crystals as polymerized at monomer concentration of 1.5 wt% in TS9 at 280 °C for 5 h; (a) helical rod-like crystals; (b) lamellar crystals.

粒状の結晶のみであった。重合時間の増加とともに粒径が次第に大きくなって明確な球状形態を取り、その表面に突起が発生し(図3(a))、それが次第に長くなっていく様子が確認できた。図3(b)には球状結晶を中心とした棒状結晶の成長の様子を示す。これらの写真により、棒状結晶は2次核成長に有利な球状結晶の表面をかりて成長発達したものであると判断できる。しかし図3(b)では棒状結晶のねじれの様子は図2(a)と比べてさほど明確ではない。

次に、重合温度による結晶形態の変化を観察した。モノマー濃度1.5 wt%、重合時間5時間で、重合温度が300℃以下の場合には、上述の図2(a)(b)に示したような形態が主であったが、310℃以上の場合には図4に示すような表面のなめらかな直径3–5 μm程度の球状結晶が主に生成し、重合温度の上昇とともに多く観察されるようになった。また、重合温度ごとの収率の変化を検

討した。重合温度が260℃以上では重合物が回収できた。しかし、250℃以下では重合物が全く回収できず、重合反応がほとんど進行しなかったと考えられる。また、

(a)

(b)

Fig. 3 Scanning electron micrographs of POC crystals as polymerized at monomer concentration of 1.5 wt% in TS9 at 300 °C for 1 h in (a), and 3 h in (b).

Fig. 4 Scanning electron micrograph of spherical POC crystals as polymerized at monomer concentration of 1.5 wt% in TS9 at 330 °C for 5 h.

320℃以上では収率が減少してくることから、脱酢酸によるエステル交換反応だけではなく、ラジカル重合やモノマーからの脱アセチル化による重合抑制などが増大した可能性がある。したがって、このような反応による副生物は Phenol-TCE 混合液可溶物に相当すると推定している。さらに、モノマー濃度による収率の変化も検討した。重合温度290℃、重合時間5時間の場合、モノマー濃度の上昇と共に収率は急上昇し、3 wt%以上の濃度に達すると収率は70%程度で飽和した。290℃、3 wt%の場合、図5に示すような表面にひだ状の構造を持つ直径10 μm程度の球状結晶が多く観察されるようになった。また、モノマー濃度が3 wt%以上で、重合温度が300℃以上になると、図4と比べてより大きな直径5–10 μmの球状結晶となった。

3.3 結晶の構造の推定

3.3.1 電子線回折による構造評価

重合温度280℃、モノマー濃度1.5 wt%で5時間重合して得た図2(a)、(b)に示すような棒状と板状の結晶について電子線回折像を得ようとした。しかし、棒状の結晶は電子線を透過するには太いものが多く、対応する回折像を得るには至らなかった。このことは、すでにふれたように、棒状結晶が球状結晶上に少し成長をはじめた段階で、0.5 μm程度の太さを有しており、ある程度の長さの棒状結晶が観察される段階では既に電子線を透過するには太すぎるようであった。一方、板状結晶については赤道回折をとらえることができた。その形態を図6(a)に、対応する回折写真と模式図を図6(b)、(c)に示す。図6(a)では紙面に垂直な板状晶も多数見られるが、図6(b)に示す電子線回折は紙面に水平な板状晶から得た。後述するX線粉末回折図形との比較からこの回折は斜方晶の赤道反射に基づくものとして指数付けす

Fig. 5 Scanning electron micrograph of spherical POC crystals with pleats as polymerized at monomer concentration of 3 wt% in TS9 at 300 °C for 5 h.

ることができた。この重合条件で得られる結晶の単位胞の a 軸長と b 軸長を、それぞれ $a = 0.82$ nm, $b = 0.48$ nm と評価した。

3.3.2 X線による構造評価

モノマー濃度 1.5 wt% で 5 時間重合して得られた結晶の重合温度ごとの X 線粉末回折図形を図 7 に示す。電

(a)

(b)

(c)

Fig. 6 Transmission electron micrograph (a), the corresponding diffraction pattern (b) and the schematic representation of the pattern (c) for the as-polymerized lamellar POC single crystals. The diffraction was obtained from a part of flat-on lamellar crystals of (a).

子線回折で認められた赤道反射は全て図 7 (a) の 280 °C での結晶化物の回折図形中に確認できた。その指数を図中に示した。電子線回折の逆空間内で、新たに X 線粉末図形上で認められる回折ピークは層線反射と見なせるが、 c 軸長が不明なためそれらについては指数付けをしていない。また、図から明らかのように重合温度が 300 °C を越えると相対的なピーク強度の大きな変化やピーク位置のシフトがみられる。しかし、各ピークの半値幅にはほとんど変化がみられないことと、290 °C と 315 °C で重合した POC の赤外分析結果に違いが認められないことから、この変化は高温による劣化などではないと判断できる。また、他の温度での結晶化物も赤道反射については斜方晶で同様に指数付けできることから、粉末回折図形の変化は斜方晶を維持したままの単位胞の構造変化によるものと考えられる。図 7 に基づいた解析では、単位胞は温度上昇とともに、 c 軸長をほぼ一定にして a 軸方向にわずかに膨張しており、その結果、軸比 a/b は、280 °C で 1.69 から 330 °C で 1.72 と変化し、六方晶の

Fig. 7 Wide-angle X-ray powder diffraction patterns of POC crystals as polymerized under monomer concentration of 1.5 wt% at 280 °C : (a), 300 °C : (b), 320 °C : (c) and 330 °C : (d) for 5 h.

Table 2 Molecular Parameters Used for Conformational Analysis of POC

Bond length (nm)	Bond angle (deg.)	Internal rotation angle (deg.)
$C(1)-O(2)=0.1381$	$C(1)-O(2)-C(3)=118.3^a$	$O(2)-C(3)-C(4)-C(7)=-175.2^b$
$O(2)-C(3)=0.1275$	$O(2)-C(3)-C(4)=118.4$	$C(3)-C(4)-C(7)-O(8)=168.9^b$
$C(3)-C(4)=0.1471$	$C(3)-C(4)-C(7)=162.2$	
$C(4)-C(7)=0.5175$	$C(4)-C(7)-O(8)=170.8$	

^{a)} Crystal structure data of phenyl benzoate [11].

^{b)} The values under assumption of virtual bond $C(4)-C(7)$.

Fig. 8 Molecular structure of POC.

$$\Psi_1: \text{C}(1')-\text{C}(1)-\text{O}(2)-\text{C}(3)$$

$$\Psi_2: \text{C}(1)-\text{O}(2)-\text{C}(3)-\text{C}(4)$$

Broken lines represent virtual bonds.

Fig. 9 Helical pitches in nm (solid line), helical angles in degree (broken line), and marginally allowed regions (dotted line). In the figure, + and - denote the right- and left-handed helices, respectively.

1.732により近づいた。一方、初期モノマー濃度を高めた場合も、重合温度の上昇による変化ほどではないが、同様の傾向を示した。このことは、温度あるいは濃度上昇により、鎖軸まわりの回転的乱れなどが結晶相で活発になり、時間あるいは空間で平均化された鎖の充填構造に六方的性格が現れ、冷却時にそれが幾分か凍結された可能性がある。

3.3.3 分子形態のシミュレーション

ここではPOC鎖が結晶中でラセン形態をとるものと仮定して、その安定なコンフォメーションを計算により調べた。図8に示す二つの内部回転角 Ψ_1 (C(1')-C(1)-O(2)-C(3))と Ψ_2 (C(1)-O(2)-C(3)-C(4))の10°おきの変化に伴う、繰返し単位当たりのラセン周期とラセン角をSugetaとMiyazawaの方

法[8]で求め、同時に非結合原子間の衝突の有無についても剛体球[9]を仮定しその判定も行い図9に示した。ただし、分子パラメータのO(2)からO(8)に到るPOCの繰返し単位についてはBryanとForcier[10]の4-HCAのX線構造解析データを利用した。その際、C(4)からのO(8)の間の分子パラメータについてはこの文献のそれに完全に固定した。しかし、その間の原子は完全には同一平面にない。この時、分子鎖は2重結合C(4)-C(5)に関してはほぼトランス形態をとる。また、結合C(3)-C(4)に関しては完全なトランス形態を仮定した。ただし、図8で破線で示した仮想結合(C(4)-C(7))に関してはトランスから少しずれる。座標変換の計算はこの仮想結合で連結した骨格を利用した。これら計算に用いたパラメータについては骨格原子に関わるものだけを表2に示した。図9から、 Ψ_1 が60-80°で Ψ_2 が70-90°の範囲内、ならびにそれと符号が反対のほぼ対称位置でラセン角が180°、すなわち2回ラセン形態をとり、原子間の衝突もないことがわかる。そこでは、繰返し単位のラセン周期が0.68から0.73 nmの間の値をとり得る。また、 Ψ_1 が90-110°で Ψ_2 が110-140°の範囲でラセン角が120°、すなわち右巻き3回ラセン形態となり、それと符号が反対のほぼ対称位置でラセン角が-120°、すなわち左巻き3回ラセン形態となり、原子間の衝突もない。そこでは、繰返し単位のラセン周期が0.79から0.84 nmの値をとり得る。一方、このような結晶学的なラセン形態の仮定と原子間衝突の回避の2つの条件を除くと最大のラセン周期は、繰返し単位当たり約0.86 nmとなった。このシミュレーション結果をc軸長として仮定し、単位胞あたりの鎖数を2本とするとPOC結晶の計算上の密度は、2回ラセンで1.81から1.69 g/cm³、3回ラセンで1.56から1.46 g/cm³となる。一方で電子線回折に用いた生成物の浮沈法による実測密度は1.38 g/cm³であった。実際の結晶で予期される欠陥や非晶部の存在を考慮すると実測値は計算値より小さく測定される。このことから、今回の計算結果はPOC鎖が2回ラセンよりむしろ3回ラセン形態の可能性が高いことを示す。しかし、ここでは用いた分子パラメータがモノマーのものであること、ならびに結合C(4)-C(5)の完全なトランス形態の仮定の2点に若干の問題を残しており、なお検討を要する。

3.4 重合結晶化機構

POBの重合結晶化では、ある臨界長さに揃ったオリゴマーが空間的にも規則立った様式で結晶化して析出し、その異方的な析出形態を反映したまま後重合により高分子化する機構をわれわれは提案した[4,12]。

本研究で使用した出発モノマー4-ACAでも他のモノ

マーでも重合の進行とともにオリゴマーの融点は上昇する。その融点が重合温度以下であれば、貧溶媒中で結晶化は起こらず融解し、エネルギー的有利さからオリゴマーは相互に凝集して、液滴として相分離すると考えられる。さらに、重合が進行しオリゴマーの融点が上昇し重合温度を越えた時点で、オリゴマーは結晶化し始め、液滴形状を反映した結晶が析出する。これが重合初期に必ず観察される粒状ないしは球状結晶に相当すると考えるのが妥当であろう。温度上昇と濃度上昇によって球状結晶の析出が顕著になる実験事実はこのような相分離機構によって十分説明できる。このように考えてくると、この種の相分離現象は今回の重合系に限ったものではなく、程度の差こそあれ他の重合系でも有り得る現象と想像できる。事実、このような現象が他の類似した重合結晶化系でも見いだされている[13]。球状結晶が生じた段階では、その回りの比較的希薄な相ですでにオリゴマーの重合度が上昇しているため、2次核形成に有利な、球状結晶の表面を利用した結晶化が起こり得る。ここで観察された、棒状、板状、ひだ状の結晶は、相分離状態から形成された球状結晶の表面上でのオリゴマーの2次核形成に端を発して成長発達し、後重合により高分子化したものと考えている。したがって、4-ACAを出発モノマーとするTS9中でのオリゴマーの結晶化は、相分離にともなう融液からの結晶化と、続いておこる溶液からの結晶化の2つに大きく分けて考えることができる。しかし、オリゴマーの溶液からの結晶化では、棒状、板状、ひだ状などの多様な形態が現れた。ここで想定した相分離状態からの結晶化の妥当性のさらなる検討とともに、このような形態の多様さを支配する機構について、その

原因を明らかにする必要がある。

文 献

1. 安田 浩, R. Kirschbaum, 織学誌, **43**, P-139 (1987).
2. 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).
3. 山下祐彦, 赤木一生, 物延一男, 島村 薫, *Polym. Prepr., Jpn.*, **32**, 848 (1983).
4. 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).
5. Y. Yamashita, Y. Kato, S. Endo, and K. Kimura, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **9**, 687 (1988).
6. M. Iguchi, *Brit. Poly. J.*, **5**, 195 (1973).
7. M. Iguchi, I. Murase, and K. Watanabe, *Brit. Poly. J.*, **6**, 61 (1974).
8. H. Sugeta and T. Miyazawa, *Biopolymers*, **5**, 673 (1967).
9. A. J. Hoptinger, "Conformational properties of macromolecules", Academic Press, New York, p. 41 (1973).
10. R. F. Bryan and P. G. Forcier, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **60**, 157 (1980).
11. J. M. Adams and S. E. Morse, *Acta Cryst.*, **B32**, 1345 (1976).
12. 加藤康夫, 山下祐彦, 木村邦生, 遠藤誠司, 梶崎弘一, 高分子論文集, **45**, 973 (1988).
13. 次田 浩, 横山文義, 山下祐彦, 未発表データ.