一般報文

(平成 6 年 12 月 19 日受理)

熱重合により生成する *p*-アミノ馬尿酸重合体の結晶構造

大阪府立産業技術総合研究所 木村 裕和
京都工芸繊維大学 繊維学部 伊藤 孝・松井 美弘
土屋 肇・小西 孝

Crystal Structure of Poly (*p*-Aminohippuric Acid) Produced by Thermal Polymerization.

H. Kimura^{*1}, *T. Itoh*^{*2}, *Y. Matsui*^{*2}, *H. Tuchiya*^{*2}, and *T. Konishi*^{*2}

^{*1} Osaka Prefectural Industrial Technology Research Institute, Shinzaik-cho, Sakai, Osaka, 590 Japan.

^{*2} Department of Polymer Science and Engineering, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, 606 Japan.

Abstract: Synthesis of poly(*p*-aminohippuric acid) (PPAHA) was carried out using two different polymerization techniques: thin-film melt-polymerization and single-crystal thermal-polycondensation. Crystal structure and morphology of PPAHA were examined by means of the electron microscopy. Lamellar crystals were observed on the thin-film melt-polymerized specimen. The electron diffraction pattern from the lamellar crystal suggested the pseudohexagonal lattice structure. Comparing the result with the packing of chains in the unit cell of poly(*p*-phenylene terephthalamide) crystal, it was concluded that the unit cell of PPAHA was orthorhombic ($a=0.48$ nm, $b=0.84$ nm and $c(\text{chain axis})=1.9$ nm), the space group of which was reasonably assumed to be $P2_12_12_1$, and that the diffraction pattern was superimposition of the reflections from the twins with three different orientations ($\pm 60^\circ$ and $\pm 120^\circ$).

In the case of the thermally polymerized material from the *p*-aminohippuric acid single crystal, numerous fibrils (100-200 nm in diameter and 50-200 μm in length) appeared over the surface of the specimen after annealing longer than 1000 h, in which the molecular chains were considered to be normal to the basal plane, since the diffraction pattern always corresponded to the projection of the a^*-b^* plane in the reciprocal lattice of PPAHA crystal.

(Received December 19, 1994)

1. 緒 言

結晶性のモノマーをその融点もしくは分解点以下で加熱すると、結晶状態を維持したまま高分子物質に変化することがある。これは無触媒下で進行する重合反応であり、極めて明解な高分子合成法といえる。また、モノマーからポリマーが生成するプロセスを逐次追跡することができ、高分子の結晶発生機構や結晶構造形成の研究に有用である。

このような観点から、これまでに ω -アミノ酸類の単結晶[1-7]やジアミン-ジカルボン酸塩単結晶[8]の熱縮合重合あるいはアミノ酸 *N*-カルボキシ無水物結晶の開環重合[9-11]が検討され、数種の塊状ポリマー結晶が得

られている。これらの反応系では、重合時に低分子物質の脱離と拡散を必然的にともなう。しかし、得られるポリマーの結晶性は比較的高く、モノマーの結晶格子に強く支配された高次構造やそれに相応した微細組織が形成され、構造形態学的に興味ある結果が得られている[1-4,10]。

一方、近年 Geil ら[12]は、モノマーをあらかじめフィルム状に調製した後、加熱重合する薄膜熔融重合法(Thin film melt polymerization)を提案し、高分子単結晶の作製に成功している。彼らは、この方法により poly(2,6-Oxynaphthoate)のラメラ型単結晶を調製し、その結晶構造を決定した[12]。この方法は、薄膜状のポリマーを直接合成できるため、電子顕微鏡による結晶構造

の研究に適している。

著者らは、さきに環形成反応が優先するといわれる短分子 ω -アミノ酸の加熱重合について検討し、単結晶熱重合法を用いれば高度に分子配向した線状ポリアミド結晶の得られることを報告した[13-16]。さらに、モノマー結晶から芳香族ポリアミドへの直接転換についても検討を加え、既報[17]においてモノマー分子にベンゼン環を有する *p*-アミノ馬尿酸 (*N*-(4-Aminobenzoyl) glycine) も単結晶からの熱重合が可能で、鎖状芳香族ポリアミドが生成することを指摘した。しかし、*p*-アミノ馬尿酸結晶の重合物から得られたX線回折像は高い結晶性を示すものの、 ω -アミノ酸類のそれとは異なり配向性は微弱で、結晶構造を明らかにすることはできなかった[17,18]。そこで、本報告では、薄膜熔融重合により *p*-アミノ馬尿酸重合体を調製し、その結晶構造を明らかにするとともに、単結晶熱重合物の構造を検討した。

2. 実 験

2.1 薄膜熔融重合

市販の試薬特級 *p*-アミノ馬尿酸を無水エチルアルコールに0.5 wt.%溶解した。この *p*-アミノ馬尿酸エチルアルコール溶液をスライドガラス上に数滴落とし、30℃の恒温槽内に24時間放置し、エチルアルコールを完全に蒸発させた。スライドガラス上の試料を、さらにスライドガラスでカバーし、アルミホイルで包み、電気炉内で加熱重合した。重合温度は170℃とし、重合時間は10時間とした。

2.2 単結晶熱重合

既報[17]と同様に、*p*-アミノ馬尿酸単結晶をエチルアルコール水溶液から数回再結晶化し調製した。得られた *p*-アミノ馬尿酸単結晶を試験管に封入し、10 Pa まで減圧しながら170℃のシリコンオイルバス内で加熱重合した。重合時間は1200時間とした。

2.3 熱分析

セイコー電子工業製 SSC-580, DSC-20を用い、*p*-アミノ馬尿酸および重合物の熱的性質を調べた。薄膜熔融重合物は、スライドガラス上の試料をカッターナイフで削り集めた。単結晶熱重合物は、重合試料を乳鉢で粉碎し、粉末状にしたものを測定試料とした。測定用試料はシリカゲルを入れたデシケータ内で乾燥させた後、熱分析に供した。昇温速度は10℃/min.とし、アルゴンガス雰囲気中で測定した。

2.4 重合物の溶媒に対する溶解性

薄膜熔融重合および単結晶熱重合物を数種類の溶媒を入れた試験管に投入し、常温での可溶性を調べた。使用した溶媒は、ベンゼン、トルエン、ギ酸、ジメチルホル

ムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトン、ジクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸および硫酸の9種類である。

2.5 電子顕微鏡

日本電子製 JEM-100C および日立製作所製 H-800 透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。加速電圧は100 kV または200 kV とした。

薄膜熔融重合物の観察試料は、あらかじめ約10 nm 厚にカーボン膜を蒸着させたスライドガラス上で重合をおこない作製した。所定時間重合後、スライドガラスを1.0%フッ化水素酸水溶液中にゆっくり浸漬し、試料を剝離した。得られた試料は精製水で十分に洗浄した後、シートメッシュですくい、室内で乾燥させた。モルホロジーの観察試料には、15°で白金シャドウイングをほどこした。電子線回折像の面間隔の補正は、アルミニウムの111反射を用いておこなった。なお、重合物の一部については試料を傾斜させて回折像を撮影した。

一方、単結晶熱重合物の試料調整は、Extraction Replica 法によりおこなった。すなわち、重合物に45°で白金シャドウイングをほどこした後、試料の真上から膜厚20 nm 程度になるようにカーボンを蒸着した。続いてポリアクリル酸10 wt.%水溶液を試料上に滴下し、24時間デシケータ内に保存し、完全に乾燥固化させた後、ピンセットでポリアクリル酸を剝離した。このとき試料の一部が蒸着膜とともにポリアクリル酸に残存した。精製水を入れたシャーレでポリアクリル酸を溶解させ、24時間後、水面に浮いているレプリカ炭素膜をシートメッシュですくい観察した。

3. 結果と考察

図1には、*p*-アミノ馬尿酸モノマー、薄膜熔融重合物

Fig. 1 DSC thermographs of *p*-aminohippuric acid (a), thin-film melt-polymerized specimen (b) and single-crystal thermal-polymerized specimen (c).

Table 1 Solubility of the Thin-film Melt-polymerized and Single-crystal Thermal-polymerized *p*-aminohippuric Acids for Several Solvents.

Solvent	Solubility ^{a)}	
	Thin-film melt-polymerized specimen	Single-crystal thermal-polymerized specimen
Benzen	×	×
Toluene	×	×
Formic acid	×	×
Dimethylformamide	×	×
Dimethylsulfoxide	×	×
Acetone	×	×
Dichloroacetic acid	×	×
Trifluoroacetic acid	△	△
Sulfuric acid	○	○

^{a)} ○: Soluble, △: Partially soluble, ×: Insoluble (at room temperature).

および単結晶熱重合物の DSC サーマグラムを示した。モノマーは約 200 °C に熱分解によるシャープな吸熱ピークが現れている。薄膜熔融重合物からは、310 °C と 350 °C 付近にブロードなピークが得られた。このダブルピークは重合物の分子量によるものか、もしくは低温度側が融点、高温度側が熱分解点のいずれかであると考えられる。いずれにしても、モノマーの吸熱ピークの温度と比較すれば、重合物のそれは 100 °C 以上も高く、熱的に安定である。また、すでに報告 [17] したように単結晶熱重合物からは 340–380 °C 付近の広範囲にわたって熱分解によるブロードな吸熱ピークが現れている。

重合物の溶媒に対する可溶性を調べた結果を表 1 に示した。薄膜熔融重合物および単結晶熱重合物のいずれからも同様の結果が得られ、耐薬品性に優れていることがわかる。熱的性質ならびに耐薬品性から *p*-アミノ馬尿酸は薄膜熔融重合法によっても重合し、芳香族ポリアミドを形成するものと考えられる。

そこで、薄膜熔融重合前後のモルホロジーの変化を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。図 2 にはモノマーの明視野像を示した。モノマーからは、板状結晶が集積したような構造物がみられる。一方、重合試料からは図 3 に示すように高分子に特徴的なラメラ構造が多数観察された。スライドガラス上でモノマーが溶解し、薄膜

Fig. 2 A TEM photograph of *p*-aminohippuric acid monomer.

Fig. 3 A TEM photograph of thin-film melt-polymerized *p*-aminohippuric acid.

状に重合が進み、ラメラ層が形成されたものと考えられる。

希薄溶液から析出させたときにみられるような高分子単結晶的なラメラ型組織構造が重合により形成されることがわかったので、重合前後の試料の制限視野電子線回折像を撮影した。

図 4 には、モノマー試料から得られた電子線回折像を示したが、4 回対称の回折パターンが得られた。これに対して、重合試料からは高分子単結晶においてよく観察される六方晶的回折図形が得られた (図 5)。なお、図中に記入したように図の水平方向を *x* 軸、垂直方向を *y* 軸として以降の記述をすすめる。この回折像の最も内側には、*y* 軸上に 2 個、*y* 軸から ±60° 方向に 4 個の計 6 個の非常に強い 6 回対称の回折スポットが現れている。その外側には、同心円上に 12 個の回折点が見られ、さらにその外には *x* 軸上に 2 個、*x* 軸から ±60° 方向に 4 個の計 6 個の反射が観察される。これらの回折スポットの面間隔を測定したところ、内側の 6 点の回折からは 0.42

Fig. 4 An electron diffraction pattern taken from the selected area on *p*-aminohippuric acid monomer.

Fig. 5 An electron diffraction pattern taken from the selected area on the thin-film melt-polymerized *p*-aminohippuric acid.

nm が, 12個の回折からは0.32 nm が得られた。外側にみられる6点回折の間隔は0.25 nmであった。

この回折像から *p*-アミノ馬尿酸重合体の結晶格子を推定するために, 主鎖にベンゼン環を有し, アミド結合で高分子を形成しているという点で共通しているポリ-*p*-フェニレンテレフタルアミド (PPTA) の結晶格子^[19]と比較した。常識的に分子鎖はラメラ表面に対して垂直方向に立っているものと考えられる。そこで, PPTAと同様に *p*-アミノ馬尿酸重合体の分子鎖方向を *c* 軸とし, 電子線をラメラ層に対して垂直方向から入射したことから, この回折像を a^*-b^* 面の投影とした。

次に, *p*-アミノ馬尿酸重合体の晶系を斜方晶とし, 6点の強い回折点 (面間隔 $d=0.42$ nm) から, 図6に示すように格子定数として $a=0.48$ nm, $b=0.84$ nm を仮定した。図7には, この結晶格子から与えられる逆格子

Fig. 6 A model for packing of poly(*p*-aminohippuric acid) chains in the unit cell, projected parallel to the *c*-axis.

Fig. 7 The observed reflections superimposed on the $hk0$ reciprocal lattice of poly(*p*-aminohippuric acid) crystal. The chain axis is normal to the a^*-b^* plane.

に図5にみられた回折点を重ねた結果を示した。内側の強い6点の回折は, 結晶格子の $\{0\ 2\ 0\}$ $\{1\ 1\ 0\}$ 面からの反射に対応し, その外側にみられた12個の回折のうち4個のスポットは $\{1\ 2\ 0\}$ 面反射に, x 軸上の回折は $\{2\ 0\ 0\}$ 面反射にそれぞれ対応している。

しかし, 12個の回折のうち残りの8個, すなわち図中に矢印で示した回折点がこの逆格子では説明できない。そこで, さらに回折図形をよく観察すると, 例えば図7に#を付して示した回折点は, $(1\ 1\ 0)$ 面に対して逆格子上の $1\ 2\ 0$ 反射と対称の位置にあることがわかる。したがって, これはここで仮定した単位格子の $(1\ 1\ 0)$ 双晶からの回折点の可能性がある。図8には, $(1\ 1\ 0)$ 双晶の模式図とその逆格子を示したが, この図から図7で#を付して示した回折点は $(1\ 1\ 0)$ 双晶の1

Fig. 8 The original and (110) twin lattices (a), and the reciprocal one for the twin (b), projected parallel to the c and c^* -axis.

Table 2 The Observed and Calculated Spacings as well as the Observed Intensities for Poly (*p*-aminohippuric acid) Crystal.

$h k l$	Observed spacing (nm)	Observed intensity	Calculated spacing (nm)
0 2 0	0.420	vs	0.420
1 1 0	0.420	vs	0.420
1 2 0	0.319	m	0.317
1 3 0	0.239	w	0.242
2 0 0	0.248	w	0.242

2 0 反射であることがわかる。同様に、図 7 に示した単一格子のみでは逆格子点上にのらない他の回折点も、(1 1 0) 双晶もしくは ($\bar{1}$ 1 0) 双晶からの反射として全て説明できる。したがって、この結晶は双晶構造をとり、双晶の反射が同時に現れているものと考えられる。

Fig. 9 An electron diffraction pattern taken from the selected area on the thin-film melt-polymerized *p*-aminohippuric acid tilted by 14° around $[110]$ axis in the reciprocal space.

表 2 には、確認のため計算上の面間隔と回折写真から実測した面間隔を比較した結果を示した。6 点の強い回折から逆格子を決めたため、0 2 0, 1 1 0 反射は当然同じ値になるが、他の回折点を比較しても計算上の面間隔と実測した面間隔はよく一致している。この結果からも、仮定した結晶格子の正しいことが確認された。

次に、 c 軸について検討するため、逆格子空間の $[1 1 0]$ 方向を回転軸として試料を傾斜させて電子線回折像を撮影した。その結果、0 2 0, $\bar{1} \bar{1} 0$, $0 \bar{2} 0$ および $\bar{1} 1 0$ 反射が消失し、傾斜角 14° でこれらの反射に代って、わずかに面間隔の小さい 4 個の反射が現れた (図 9)。そこで、この 2 つの反射を *p*-アミノ馬尿酸重合体の逆格子空間の c^* に関する第一層上に存在する逆格子点と考え、図 9 に示したように各々 0 2 1, $\bar{1} \bar{1} \bar{1}$, $0 \bar{2} \bar{1}$, $\bar{1} 1 1$ と指数付けをした。この指数付けと反射の面間隔に基づいて d_{001} を計算したところ $d_{001} = 1.9 \text{ nm}$ が得られた。

一方、図 10 に示すように、公知の原子間結合長および結合角から *p*-アミノ馬尿酸重合体のオルトランスの分子鎖の繰り返し周期を求めたところ 2.0 nm となった。両者はよく一致しており、この結果から上述の指数付けの妥当性と分子鎖がオルトランスに近い形態であることが示唆される。

また、図 7 において *p*-アミノ馬尿酸重合体の $h 0 0$ と $0 k 0$ の反射は、 h , k が偶数のときにのみ現れることから、 a 軸と b 軸に関して 2_1 らせん軸がある可能性が考えられる。さらに、図 9 には 0 2 1 反射が回折像に現れていることを考え併せると、空間群は、 $P 2_1 2_1 2_1$, $P 2_1 2_1 2$ もしくは $P 6_3 2$ のいずれかと推察される。分

子鎖形態としてオールトランスを仮定するとc軸まわりの2回回転軸はないものと思われる。したがって、空間群としては、 $P2_12_12_1$ である可能性が高い。

図11には、単結晶熱重合物から得られた TEM 写真を

Fig. 10 A diagram showing the chain conformation of poly (*p*-aminohippuric acid) with bond angles and lengths in the molecule; open circles are carbon atoms, black circles are nitrogen atoms and half-tone circles are oxygen atoms.

示した。この試料は、レプリカ膜に付着した重合物を観察したため、試料が厚く、表面の形態は必ずしも明瞭ではないが、既報[18]で述べたように多数のフィブリル状構造物が形成されている。このフィブリルの内部構造を検討するため、図12に示すように、フィブリル一本に対して制限視野電子線回折像を撮影した。ここで得られた回折像は、薄膜溶融重合物のラメラ型組織構造物から撮影された回折図形と本質的に同じものである。したがって、これは *p*-アミノ馬尿酸重合体の a^*-b^* 面の投影であり、分子鎖はフィブリルの伸長方向に対して垂直に形成されていることになる。 ϵ -アミノ- n -カブロン酸やグリシン単結晶の熱重合物の分子鎖がフィブリル状構造内で折り畳まれて形成される[3,13,14]のと同様に、こ

Fig. 11 A TEM photograph of single-crystal thermal-polymerized *p*-aminohippuric acid.

Fig. 12 A TEM photograph of the fibrillar-shaped crystal formed through the single-crystal thermal-polymerization procedure and its electron diffraction pattern taken from the selected area on the bright circular region in the micrograph.

こでも分子鎖はフィブリル状構造物の伸長方向に対して垂直に折り畳まれているものと考えられる。

本報告の一部は、平成5年第13回繊維連合研究発表会および平成6年繊維の科学と技術に関する国際シンポジウム (ISF'94) で発表した。

文 献

1. E. M. Macchi, N. Morosoff, and H. Morawetz, *J. Polym. Sci. A-1*, **6**, 2033 (1968).
 2. 井川時實, 前田 亘, 伊達 智, 島村 薫, 横山文義, 物延一男, 繊維学誌, **44**, 385 (1988).
 3. 山崎 隆, 学位論文 (京都大学 1983).
 4. E. M. Macchi and A. A. Giorgi, *Macromol. Chem.*, **180**, 1603 (1979).
 5. N. Morosoff, D. Lim, and H. Morawetz, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3167 (1964).
 6. E. M. Macchi, *J. Polym. Sci.* **10**, 45, (1972).
 7. 井川時實, 島村 薫, 横山文義, 物延一男, 森 義一, 田中嘉充, 繊維学誌, **42**, T-403 (1986).
 8. 相宅省吾, 富岡正洋, 荒木忠昭, 高分子化学, **23**, 415 (1966).
 9. H. Kanazawa, Y. Matsuura, N. Tanaka, M. Kakudo, T. Komoto, and T. Kawai, *Acta Cryst.*, **32**, 78 (1976).
 10. H. Kanazawa and T. Kawai, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **18**, 629 (1980).
 11. H. Kanazawa, Y. Ohashi, and Y. Sasada, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **20**, 1847 (1982).
 12. J. Liu, F. Rybníkar, and P. H. Geil, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **30**, 1467 (1992).
 13. 小西 孝, 羽田次夫, 木村裕和, 高分子論文集, **41**, 51 (1984).
 14. H. Kimura, T. Itoh, A. Fujii, H. Sakabe, and T. Konishi, *Sen'i Gakkaishi*, **50**, 395 (1994).
 15. 坂部 寛, 中村裕義, 木村裕和, 小西 孝, 繊維学誌, **45**, 493 (1989).
 16. H. Kimura, H. Sakabe, T. Itoh, and T. Konishi, *Sen'i Gakkaishi*, **47**, 447 (1991).
 17. 木村裕和, 坂部 寛, 伊藤 孝, 小西 孝, 繊維学誌, **48**, 246 (1992).
 18. H. Kimura, H. Sakabe, T. Itoh, and T. Konishi, *Sen'i Gakkaishi*, **48**, 376 (1992).
 19. M. G. Northolt, *European Polym. J.* **10**, 799 (1974).
-