

## 学位論文の要旨

### Abstract of Thesis

研究科 School	環境生命科学研究科
専攻 Division	環境科学専攻
学生番号 Student No.	7 7 4 2 5 5 0 1
氏名 Name	大西 拓也

学位論文題目 Title of Thesis (学位論文題目が英語の場合は和訳を付記)

Preparation of Helical Crystals of Aromatic Poly(ester-imide) by Crystallization during Polymerization  
(重合結晶化を利用した芳香族ポリエステルイミドのらせん状結晶の調製)

### 学位論文の要旨 Abstract of Thesis

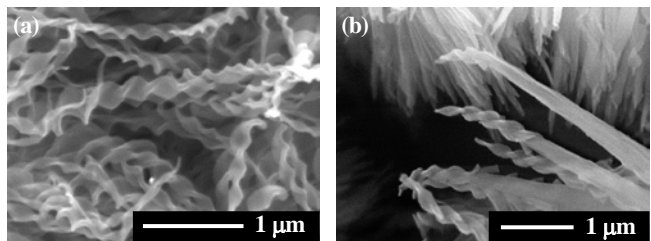
#### 緒言

芳香族ポリエステルイミドは、耐熱性、耐薬品性、力学強度に優れた高性能高分子として期待されているが、剛直な構造ゆえに成型加工が困難であり、合目的な形態を付与することができていない。自然界ではらせん形態は普遍的な形態の一つであるが、らせん形態を有した芳香族高分子結晶の調製例は報告されていない。剛直構造から成る芳香族高分子の針状結晶やリボン状結晶が調製されている重合結晶化法を用いることで、アキラルな芳香族高分子においてもらせん状結晶の調製が期待できる。

本論文では、第1章では重合結晶化法を利用したアキラルな芳香族ポリエステルイミドのらせん状結晶の調製、ならびに重合条件によるらせん形態の制御について、第2章では共重合による芳香族ポリエステルイミド結晶のらせん-非らせん形態制御、そして、第3章では芳香族ポリエステルイミド結晶のワンポット調製について論じた。

#### 第1章 重合結晶化法を利用したアキラルな芳香族ポリエステルイミドのらせん状結晶の調製

*N*-(4-カルボキシフェニル)-4-アセトキシフタルイミド (CAP) を芳香族溶媒中、低濃度で重合した結果、芳香族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 (Figure 1 (a))。らせん状結晶は高結晶性であり、分子鎖はらせん状結晶の長軸方向に配向していた。らせんピッチは重合温度によって増大し、制御が可能であることが分かった。また、高濃度で重合した場合には、非らせん形態とらせん形態がブロック的に繋がった結晶を形成することが分かった (Figure 1 (b))。高濃度での重合では、重合



**Figure 1** Helical ribbons (a) and crystals having morphological sequence of a non-helical and a helical block (b)

の進行とともに溶液中のオリゴマーまたはモノマーの濃度が減少するため、析出するオリゴマーの分子量が増加する。析出するオリゴマーの分析により、重合初期には 3 量体が析出し、らせん形態を形成した重合後期にはベント - コア型形状であると予想される 4 量体のオリゴマーが析出していることが分かった。この結果から、オリゴマーのベント - コア型形状により誘起されるキラリティーがらせん形態発現の要因であることが示唆された。また、重合条件を重合途中に変化させて析出するオリゴマーの分子量を変えることにより、らせん形態から非らせん形態に変化させることができることが分かった。これは、新しいらせん形態のスイッチング現象であり、芳香族ポリエステルイミドの新しい形態制御法となる可能性を示した。

## 第 2 章 共重合による芳香族ポリエステルイミド結晶のらせん - 非らせん形態制御

CAP に *p*-アセトキシ安息香酸 (ABA) を僅かに加えて共重合することで、析出するオリゴマーの分子構造が変化し、らせん形態が消失することが分かった。CAP に対して 5 または 10 mol% の ABA を添加した際には針状結晶、30 - 70 mol% ではリボン状結晶が形成し、それぞれ高結晶性であった。一般的には、共重合を行うと中間組成付近では晶癖が不明瞭になり、結晶性を示さなくなることが知られているが、CAP と ABA の共重合ではすべての組成領域において結晶性を保持していた。そこで次に、ABA との共重合によってらせん - 非らせんの形態制御をするために、CAP の単独重合途中に ABA を添加した。CAP に対して 30 mol% の ABA を 2 時間ごとに 3 回添加したところ、らせん形態から非らせん形態へのスイッチングが起き、らせん - 非らせんの形態的ブロック結晶を形成した (Figure 2)。ABA を重合途中に添加したことにより、析出するオリゴマーの分子構造が重合途中で変化し、らせん形態から非らせん形態へのスイッチングが起こったと考えられる。

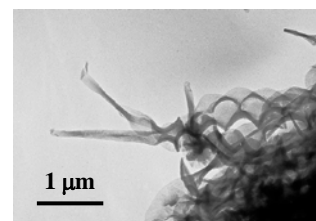


Figure 2 Crystals comprised of a helical and a non-helical block

## 第 3 章 芳香族ポリエステルイミド結晶のワンポット調製

CAP モノマーの原料である 4-アセトキシフタル酸無水物 (APA) と 4-アミノ安息香酸 (AmBA) からの芳香族ポリエステルイミド結晶のワンポット調製を検討した。重合温度 280°C で重合を行った場合、重合時間を 12 時間としても収率が非常に低く 7 % であった。AmBA が自己縮合してポリ (*p*-ベンズアミド) を形成したために APA と AmBA の等モル性が崩れ、重合反応が停止したと推察した。そこで、重合温度以下の 150°C で CAP を形成した後に重合温度まで昇温する二段階の加熱過程を経た重合を行った。その結果、*p*-ベンズアミド成分も一部含まれているが、芳香族ポリエステルイミドの繊維状結晶やリボン状結晶、ロッド状結晶を形成することを見出した。重合条件により析出するオリゴマーの分子構造の均一性が変化し、様々な形態が発現したと考えられる。

## 総括

重合結晶化法を用いることで、アキラルな芳香族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。析出するオリゴマーの形状を制御することでらせん - 非らせんの形態的ブロック結晶が調製できたことから、芳香族ポリエステルイミドの新しい形態制御法となる可能性を示した。また、ワンポットで様々な形態の芳香族ポリイミド結晶を調製できることが分かった。