

剛直高分子 poly(*p*-phenylene benzobisoxazole)板状晶の 結晶化と熱処理による構造安定化

(岡山大・工¹、岡山大院・自然²) [○]服部陽¹、木下諒大²、内田哲也²

要旨

剛直高分子 poly(*p*-phenylene benzobisoxazole)(PBO)板状晶を異なる過冷却度において作製した。また、得られた PBO 板状晶の熱処理を行った。結晶化および熱処理により得られた PBO 板状晶の表面構造を透過型電子顕微鏡(TEM)、走査プローブ顕微鏡(SPM)を用いて観察した。それらの結果から、異なる過冷却度における結晶化および熱処理による構造安定化による PBO 板状晶の表面構造への影響を熱力学的に考察した。

1. 緒言

ポリエチレンなどの屈曲性高分子を希薄溶液から結晶化して得られる板状晶は、分子鎖が折りたたみながら板状晶を形成する¹⁾(Fig.1)。高分子板状晶の二次核形成に必要な形成自由エネルギー($\Delta\phi_s$)は以下の式で表される。

$$\Delta\phi_s = -alw \cdot \Delta f + 2aw\sigma_e + 2lw\sigma_s$$

ここで a はセグメント 1 個当たりの幅、 l は結晶厚、 w は単分子層の厚さ、 Δf は単位体積当たりの溶解自由エネルギーである。 σ_e は折りたたみ部分から成る板面の、 σ_s は板状晶側面である成長面の単位面積当たりの表面自由エネルギーである。 $\Delta\phi_s$ は a および l の関数として表すと鞍点(a^* , l^*)が存在し、結晶成長において鞍点を通して成長する。鞍点における結晶厚 l^* は

$$l^* = 2\sigma_e/\Delta f$$

と表される。ここで、 $\Delta f = \Delta h - T\Delta s$ 、 $\Delta s = \Delta h/T_d$ より、 $\Delta f = \Delta h \cdot \Delta T/T_d$ から

$$l^* = 2\sigma_e T_d / \Delta h \Delta T$$

$$l^* \propto 1/\Delta T$$

が得られる。 ΔT は溶解温度と結晶化温度の差である過冷却度である。したがって屈曲性高分子の板状晶において、結晶厚(l^*)は過冷却度(ΔT)と反比例の関係である。この理論は、屈曲性高分子の板状晶における結晶成長が速度論過程に支配された結果であるという立場で考えられており²⁾、実際の実験においても観察されている³⁾。また、この板状晶を融解温度付近で熱処理することで結晶厚が増加する構造の変化が報告されている⁴⁻⁵⁾。これは熱処理時の構造安定化に伴う屈曲な分子鎖の滑り拡散により、より安定な構造に変化するために見られる現象である。

一方、分子鎖が折れ曲がることのできない剛直高分子 poly(*p*-phenylene benzobisoxazole)(PBO)(Fig.2)の板状晶では板面の折りたたみ部分がなく、屈曲性高分子とは異なる特徴で異なる過冷却度における結晶化および熱処理による構造安定化が進行すると考えられる。

本研究室でのこれまでの検討から PBO の希薄溶液からの溶解温度付近での等温結晶化を用いることにより、剛直な PBO 分子鎖が板面に対して垂直方向に配向した板状晶(Fig.3)が得られることが分かっている⁶⁻⁷⁾。

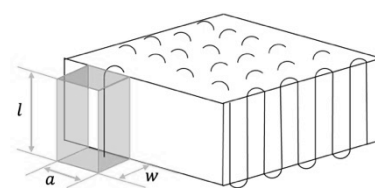


Fig.1 A model of flexible polymer crystals

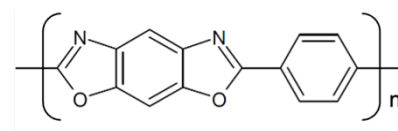


Fig.2 Chemical structure of poly(*p*-phenylene benzobisoxazole)(PBO)

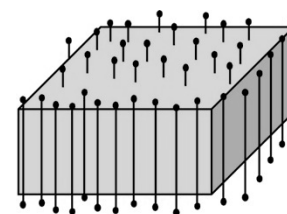


Fig.3 A model of PBO crystals

本研究では、剛直高分子の板状晶における結晶の安定性を表面構造の変化として観察することを検討した。まず異なる過冷却度において PBO 板状晶の作製を行った。作製した PBO 板状晶の TEM および SPM による形態観察により過冷却度の違いと PBO 板状晶の構造の変化との関係性について検討した。また、得られた PBO 板状晶の熱処理を行い、熱処理前後の PBO 板状晶について TEM および SPM を用いて熱処理後の PBO 板状晶の形態観察を行い熱処理による構造安定化と PBO 板状晶の構造の変化との関係性について検討した。

2. 実験

2.1 試料

固有粘度 5.6dl/g、重量平均分子量 11600、平均分子鎖長 60nm の PBO を用いた。

2.2 等温結晶化を用いた PBO 板状晶の作製

PBO 濃度 0.1wt%、硫酸濃度 94wt%の結晶化溶液を 123℃で PBO を完全に溶解させた。95℃、99℃、102℃で 96 時間等温結晶化させた。それぞれの結晶化溶液を氷浴に移し急冷結晶化させた。結晶化溶液を蒸留水に滴下した後、中性になるまで蒸留水で濾過し PBO 板状晶の水分散液を得た。作製した PBO 板状晶の形態を TEM(日本電子社製 JEM2000EX-II)、SPM(ブルカー・エイエックス社製 MultiMode 8)を用いて観察した。

2.3 PBO 板状晶の熱処理

結晶化温度 99℃の等温結晶化を用いて作製した PBO 板状晶の水分散液を窒化珪素 TEM 観察グリッド(Agar 社製 S171-1)に滴下し、乾燥させた後、電気炉(Full-Tech 社製 FT101S)を用いて窒素置換後、減圧下において、450℃、550℃で 30 分熱処理を行った。熱処理した PBO 板状晶の形態を TEM、SPM を用いて観察した。

3. 結果

3.1 等温結晶化を用いた PBO 板状晶の作製結果

作製した PBO 板状晶の TEM 観察結果を Fig.4(a~c)に示す。それぞれの電子線回折像より、分子鎖が板面に対して垂直に配向した板状晶が作製できたことがわかった。95℃の等温結晶化を用いた PBO 板状晶は、一辺約 1μm の積層している形態が観察された。また 99℃等温結晶化では約 700nm、102℃等温結晶化では約 500nm の PBO 板状晶が観察された。99℃、102℃等温結晶化 PBO 板状晶は他の PBO 板状晶と比べて積層が少ない板状晶が観察された。それぞれの PBO 板状晶には成長痕跡があり、隙間を残しながら結晶が成長したことが確認できた。これは PBO 板状晶が結晶成長の際、最大成長方向を b 軸として約 90° に分枝しながら成長するためである⁷⁾。

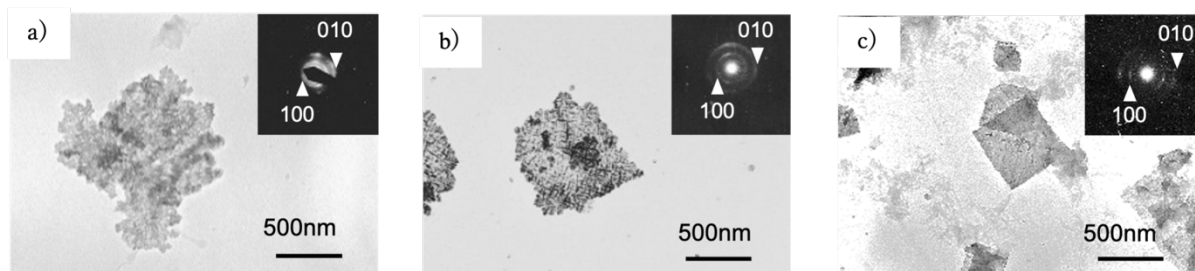


Fig.4 TEM image for PBO crystals crystallized at (a) 95°C, (b) 99°C and (c) 102°C

3.2 PBO 板状晶の SPM 観察結果

結晶化温度 99℃で作製した PBO 板状晶の SPM による観察結果と観察像内の直線 AB 上の高さ測定結果を Fig.5 に示す。TEM 観察結果(Fig.4)と似た、一辺約 700nm の板状の形態が観察できた。高さ測定結果より、PBO 板状晶の厚さは約 80nm であり、PBO 試料の平均分子鎖長と比較して約 20nm 大きい値を示した。このことから、剛直な PBO の分子鎖が折りたたまれずに結晶の厚さ方向に配向していることが確認できた。結晶の厚さが平均分子鎖長と比較して大きい理由は、林立した PBO 分子鎖が分子鎖軸方向にずれながら結晶化しており、ずれの分、結晶の厚い部分が生じるためであると考えられる。

各結晶化温度に対する PBO 板状晶の表面粗さ測定結果を Table 1 に示す。結晶化温度が高いほど、結晶の板面の粗さが小さくなる傾向が見られた。PBO 板状晶は分子鎖が結晶の厚さ方向に配向しているため、結晶の板面には分子鎖末端がならぶことになる。この分子鎖末端のずれが大きいと板表面の凹凸が大きくなり、表面自由エネルギーが増加する。結晶化温度が高いほど過冷却度が小さくなり、より安定な結晶を形成するため、分子鎖末端をそろえるように結晶化する。その結果、高い温度で結晶化した試料のほうが表面の粗さが小さくなったと考えられる。

屈曲性高分子の板状晶の場合は過冷却度の違いが結晶厚の違いとして形態に現れる一方、PBO 板状晶の場合は表面粗さの違いとして現れた。結晶の形成自由エネルギーにおいて、屈曲性高分子では変数である結晶厚が PBO 板状晶では定数として扱うことができるため、

$$l^* = 2\sigma_e T_d / \Delta h \Delta T$$

$$\sigma_e \propto \Delta T$$

より、板面の単位面積あたりの表面自由エネルギーと過冷却度が正比例していると求められる。これは結晶化温度が高いほど板面の粗さが小さくなることと一致する。

3.3 熱処理した PBO 板状晶の TEM 観察結果

熱処理後の PBO 板状晶の TEM 観察結果を Fig.6(a~c)に示す。一辺約 700nm の板状の形態が観察できた。また、熱処理前後において PBO 板状晶の形態や電子線回折像に大きな変化はなかった。

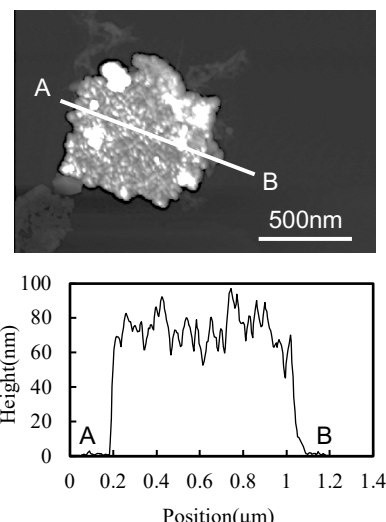


Fig.5 SPM image for PBO crystals crystallized at 99℃ and the line profile shown the height along the line of the image

Table 1 Roughness and thickness of PBO crystals crystallized at each temperature

Crystallization temperature (°C)	Roughness (nm)	Thickness (nm)
95	6.8	77.3 ± 5.1
99	6.3	78.0 ± 4.2
102	5.5	74.3 ± 4.9

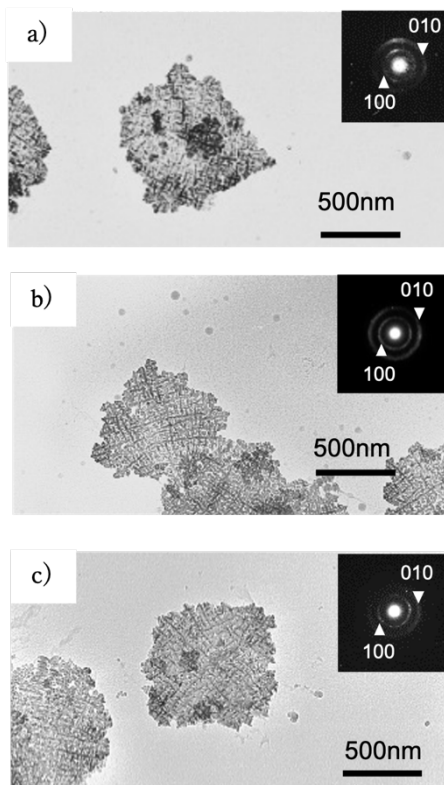


Fig.6 TEM image for PBO crystals (crystallized at 99℃) (a) as crystallized and annealed at (b) 450℃ and (c) 550℃

3.4 PBO 板状晶の SPM 観察結果

550℃で熱処理を行った後の PBO 板状晶の SPM による観察結果と観察像内の直線 AB 上の高さ測定結果を Fig.7 に示す。TEM 観察結果(Fig.6)と似た、一辺約 700nm の板状の形態が観察できた。

各熱処理温度に対する PBO 板状晶の厚さ測定結果を Table 2 に示す。熱処理により、結晶の厚さおよび板面の表面粗さが小さくなる傾向が見られた。PBO 板状晶は分子鎖が結晶の厚さ方向に配向しているため、結晶の板面には分子鎖末端が並ぶことになる。分子鎖のずれが大きい場合、板状晶表面の凹凸が大きくなり、表面自由エネルギーが大きい形態であるといえる。熱処理の過程で PBO 分子鎖の運動に伴い、結晶はより安定な構造を形成しようとする。PBO 板状晶は分子鎖が折りたたまれないため、分子鎖が末端をそろえるように分子鎖軸方向に熱運動し、板状晶全体として表面自由エネルギーが小さい形態になる。その結果、熱処理により分子鎖のずれがより小さい形態になったため、結晶が薄くなったと考えられる。

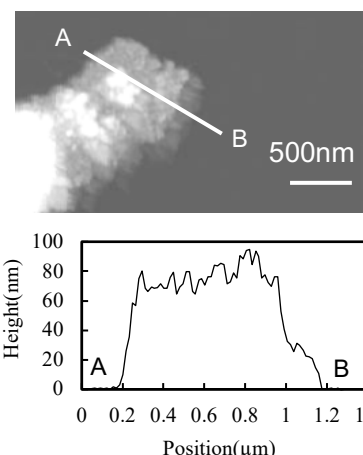


Fig.7 SPM image for PBO crystals (crystallized at 99°C) annealed at 450°C and the line profile shown the height along the line of the image

Table 2 Roughness and thickness of PBO crystals (crystallized at 99°C) before and after annealing

Annealing temperature (°C)	Roughness (nm)	Thickness (nm)
As crystalized	6.3	78.0±4.2
450	5.8	76.7±3.2
550	5.7	74.3±5.0

4. 結言

- ・ PBO 板状晶は PBO 分子鎖が折りたたまれずに板状晶の厚さ方向に配向することがわかった
- ・ PBO 板状晶は過冷却度が小さくなるほど結晶の厚さ・板面の表面粗さが小さくなる傾向があることがわかった
- ・ PBO 板状晶は熱処理による構造安定化に伴い、結晶の厚さ・板面の表面粗さが小さくなる傾向があることがわかった
- ・ PBO 板状晶は異なる過冷却度における結晶化・熱処理による構造安定化が表面自由エネルギーの違いに影響し、その結果形態が変化したことがわかった
- ・ 過冷却度の違いおよび熱処理前後において構造が安定であるほど、屈曲性高分子の板状晶では結晶厚が増大するのに対し、PBO 板状晶では逆に減少することがわかった

5. 参考文献

- 1) A. Keller, *Phil. Mag.*, **2**, 1171 (1957)
- 2) J. I. Lauritzen, Jr., J. D. Hoffman, *J. Appl. Phys.*, **44**, 4340 (1973)
- 3) A. Keller, A. O'Connor, *Discuss. Faraday Soc.*, **25**, 114 (1958)
- 4) A. V. Fratini, P. G. Lenhert, T. J. Resch, W. W. Adams, *Mat. Res. Symp. Proc.*, **134**, 431 (1989)
- 5) N. Hirai, Y. Yamashita, *Koubunshi Kagaku*, **18**, 33 (1961)
- 6) T. Uchida, M. Furukawa, *J. Photopolym. Sci. Techhol.*, **27**(2), 177-180 (2014)
- 7) K. Shimamura, T. Uchida, M. Suzuki, C. X. Zhang, *SEN-I GAKKAISHI*, **54**, 374 (1998)