

剛直高分子 poly(*p*-phenylene benzobisoxazole) (PBO) を用いて 作製した板状晶の過冷却度と熱処理安定化の表面構造への影響

(岡山大院・自然) [○]服部陽, 木下諒大, 内田哲也

【要旨】

本研究では、剛直高分子板状晶を作製する際の条件が板状晶の表面構造に及ぼす影響を解明すること、屈曲性高分子との違いを熱力学的に考察することを目的とした。そこで、剛直高分子 poly(*p*-phenylene benzobisoxazole)(PBO)を用いて結晶化条件が異なる板状晶の作製と熱処理を行った。また、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、PBO 板状晶は過冷却度が小さくなるほど結晶厚、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。併せて、熱処理による構造安定化により PBO 板状晶の結晶厚と表面粗さが減少したこともわかった。結晶の形成自由エネルギーの関係式から、PBO 板状晶で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、形態が変化することがわかった。これは、屈曲性高分子とは異なる特徴であり、PBO の剛直性が原因であると考えられる。

【緒言】

1957 年に Keller らによってポリエチレンを用いて、無機物塩の結晶のようなスポット状の反射を有する高分子結晶が報告された。このようなスポット状の反射を有し、微結晶の配向が非常にそろった高分子結晶は高分子単結晶と呼ばれるようになった。この発見以降、構造解明及び学問的関心のため、種々の高分子で単結晶の作製が行われるようになった。このような高分子単結晶から得られた結晶化、結晶構造に関する知見は学問的関心にとどまらず、高分子材料の固体高次構造の解明に大きく貢献している。

ポリエチレン単結晶は様々な観察法により構造解明が行われており、その構造は分子鎖が折りたたまれながら形成されていることが明らかとなっている(Fig.1)。

分子の折りたたみにより板状晶ができるのは、速度論過程が支配した結果であるという立場で理論を進めたものに Lauritzen, Hoffman²⁾らが挙げられる。希薄溶液の中で一つの分子鎖が折りたたまれて結晶化が進んでいくことから、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過して成長する。鞍点における結晶厚 l^* は

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

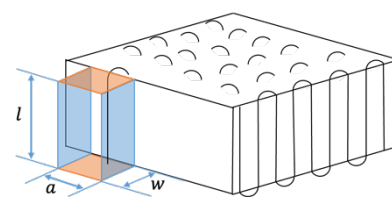


Fig.1 A model of flexible polymer crystals

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が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結晶化および熱処理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

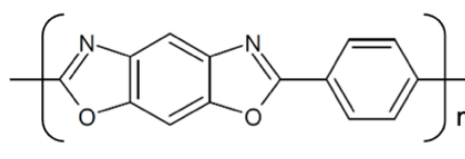


Fig.2 Chemical structure of poly(*p*-phenylene benzobisoxazole)(PBO)

PBO の希薄溶液からの溶解温度付近での等温結晶化により、PBO 分子鎖が板面に対して垂直に配向した板状晶が得られることが分かっている⁶⁾。

本研究では、剛直高分子板状晶を作製する際の結晶化条件(過冷却度、分子鎖長、分子量分布)および熱処理による安定化が板状晶の表面構造に及ぼす影響を解明すること、屈曲性高分子との違いを熱力学的に考察することを目的として、PBO を用いて結晶化条件が異なる PBO 板状晶を作製した。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。また、SPM による PBO 板状晶の結晶厚測定結果から、過冷却度、熱処理、分子鎖長および分子量分布が PBO 板状晶の表面構造に与える影響を検討した。

【実験】

1 試料

平均分子鎖長 49nm の PBO-1、60nm の PBO-2 および PBO-1 と PBO-2 を重量比 1:1 で混合することで分子量分布を広くした PBO-3 を用いた。

2 等温結晶化を用いた PBO 板状晶の作製

PBO-1 濃度 0.02wt%、硫酸濃度 93wt%の結晶化溶液を 102、105、107℃で等温結晶化させた。PBO-2 濃度 0.1wt%、硫酸濃度 94wt%の結晶化溶液を 95、99、102℃で等温結晶化させた。PBO-3 濃度 0.1wt%、硫酸濃度 94wt%の結晶化溶液を 102℃で等温結晶化させた。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。

3 PBO 板状晶の熱処理

PBO-1 の 102℃等温結晶化、PBO-2 の 99℃等温結晶化および PBO-3 の 102℃等温結晶化で得た PBO 板状晶を窒素置換後、減圧下において 450℃で 30 分熱処理を行った。

4 TEM 観察

PBO-2 の 99℃等温結晶化板状晶の熱処理前後の形態および電子線回折像を TEM(日本電子社製 JEM2100EX II)を用いて、加速電圧 160 kV で観察した。

5 SPM 観察

2、3 で作製した PBO 板状晶の結晶厚と表面粗さを SPM(ブルカー・エイエックスエス株式会社製 Multi Mode 8)を用いて測定した。

【結果と考察】

1 等温結晶化を用いた PBO 板状晶の作製結果

99℃で等温結晶化した PBO-2 板状晶の熱処理前後における TEM 観察結果を Fig.3 に示す。一辺約 700nm の板状晶が観察できた。電子線回折像より、hk0 反射に相当する回折が観察されたため、PBO の分子鎖が板面に対して垂直に配向していることがわかった。また、熱処理による大きな形態変化は観察できなかった。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⁹⁾。

2 PBO 板状晶の SPM 観察結果

99℃で等温結晶化した PBO-2 板状晶の SPM による観察結果と観察像内の直線 AB 上の結晶厚測定結果を Fig.4 に示す。TEM 観察結果(Fig.3a)と似た、一辺約 700nm の板状晶が観察できた。結晶厚測定結果より、PBO 板状晶の結晶厚は約 80nm であり、PBO 試料の平均分子鎖長(60nm)に近い値を示した。このことから、PBO 板状晶では剛直な 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わかった。結晶厚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いるため、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-1 および PBO-2 板状晶の結晶厚と表面粗さの SPM 測定結果を Table 1 に示す。結晶化温度が高いほど、結晶厚と板面の表面粗さが小さくなる屈曲性高分子とは逆の傾向が見られた。PBO 板状晶は分子鎖が結

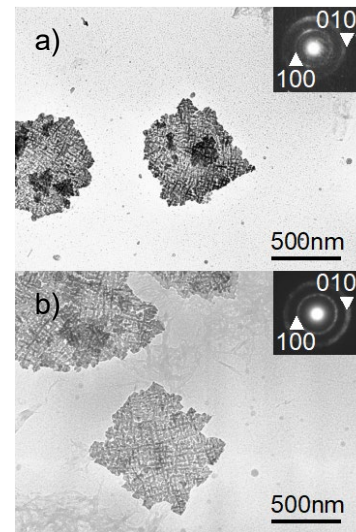


Fig.3 TEM of PBO-2 crystals crystallized at 99°C a) as crystallized and b) annealed at 450°C

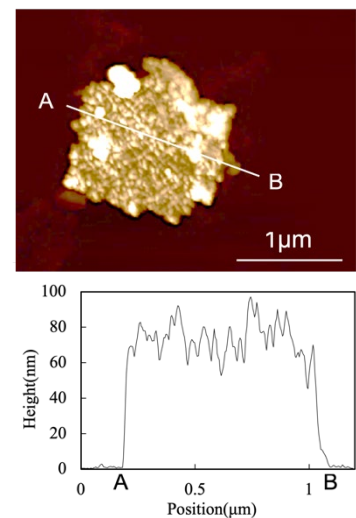


Fig.4 SPM of PBO-2 crystals crystallized at 99°C and the line profile shown the height along the line of the image

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

Chain lengths (nm)	Crystallization temperature (°C)	Roughness (nm)	Thickness (nm)
60 (PBO-1)	95	6.8	77.3 ± 5.1
	99	6.3	78.0 ± 4.2
	102	5.5	74.3 ± 4.9
49 (PBO-2)	102	5.8	62.5 ± 1.7
	105	4.8	57.9 ± 3.5
	107	4.3	54.8 ± 1.4

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ほど板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、PBO 板状晶は分子鎖末端をそろえるように結晶化される。その結果、高い温度で結晶化することで結晶厚と表面粗さが小さくなったと考えられる。

Table 2 Roughness and thickness of PBO crystals before and after annealing

Chain lengths (nm)	Annealing temperature (°C)	Roughness (nm)	Thickness (nm)
49 (PBO-1)	Unannealed	5.8	62.5±1.7
		4.2	57.8±2.5
60 (PBO-2)	Unannealed	6.3	78.0±4.2
		5.8	76.7±3.2
49+60(1:1) (PBO-3)	450	8.5	71.1±8.3

熱処理前後に対する PBO 板状晶の結晶厚と表面粗さの SPM 測定結果を **Table 2** に示す。PBO-1、PBO-2 のどちらにおいても、熱処理により表面粗さ、結晶厚が小さくなる傾向が見られた。熱処理の過程で、PBO 分子鎖が分子鎖軸方向へ滑り拡散することで板状晶は表面自由エネルギーが小さい安定な構造を形成する。その結果、熱処理により板状晶の構造が安定化され、表面粗さ、結晶厚が小さくなったと考えられる。また、分子量分布を広くした PBO-3 板状晶は熱処理後であっても PBO-1、PBO-2 板状晶の熱処理物と比較して表面粗さが大きいことがわかった。これは、熱処理により安定化された PBO 板状晶において、分子量分布が分子鎖末端のずれとして存在するため、分子量分布が最も広い PBO-3 板状晶が最も表面粗さが大きいことがわかった。

【結論】

本研究では、剛直高分子 poly(*p*-phenylene benzobisoxazole)(PBO)を用いて結晶化条件が異なる PBO 板状晶を作製と熱処理を行った。得られた PBO 板状晶の表面構造を TEM で観察した結果、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しており、熱処理後であっても形態が大きく変化しないことがわかった。また、走査プローブ顕微鏡(SPM)を用いて観察した結果、PBO 板状晶は過冷却度が小さくなるほど結晶厚、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。併せて、熱処理による構造安定化により PBO 板状晶の結晶厚と表面粗さが減少したこともわかった。結晶の形成自由エネルギーの式から、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することがわかった。これは、屈曲性高分子とは異なる特徴であり、PBO の剛直性が原因となって発現されたことがわかった。また、熱処理により安定化された PBO 板状晶において、分子量分布が分子鎖末端のずれとして存在することがわかった。

【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] K. Shimamura, T. Uchida, M. Suzuki, C. X. Zhang, *SEN-I GAKKAISHI*, **54**, 374 (1998)