一般報文

(平成元年 6 月 16 日受理)

液晶を形成する *p*-ヒドロキシ安息香酸/2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸共重合ポリエステルの繊維構造

福井大学工学部 肖 長 発・高橋 利 禎

STRUCTURE OF LIQUID-CRYSTALLINE *p*-HYDROXYBENZOATE/2-HYDROXY-6-NAPHTHOIC ACID COPOLYESTER FIBER

By Xiao Chang Fa and Toshisada Takahashi

(Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering,
Fukui University, Fukui, 910 Japan)

ABSTRACT: The structure of an aromatic copolyester [I] containing ~70 mol% *p*-hydroxybenzoic acid (HBA) and ~30 mol% 2-hydroxy-6-naphthoic acid (HNA) was studied by means of wide-angle X-ray diffraction (WAXD). Highly oriented fibers of I spun from the nematic melt were annealed at 100~300°C for 1~80 hours. The WAXD patterns of samples annealed sufficiently at higher temperatures showed six reflections on the equator and two reflections on the first layer line in addition to three meridional ones. Assignment of these reflections was carried out by assuming an orthorhombic crystal system for [I]. The lattice parameters were: $a=0.796$ nm, $b=0.549$ nm, and $c=1.354$ nm. The density of the unit cell was calculated to be 1.47 g/cm³, whereas the observed density was 1.43 g/cm³. The cross sectional area of the unit cell of I was intermediate between those of homopolymers of HBA and HNA. These results indicated that cocrystallization of the comonomers (HBA and HNA) took place in spite of their random distribution along the molecular chain of I.

(Received June 16, 1989)

1. 緒 言

p-ヒドロキシ安息香酸 (HBA) とテレフタル酸・エチレングリコール (PET), ビスフェノール (BP)・テレフタル酸 (TP)・イソフタル酸 (IP), 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸 (HNA) 等との共重合ポリエステルは組成によりサーモトロピックなネマチック液晶を形成するので、その構造と物性は興味深い。一般にこれらの共重合ポリエステルの分子鎖は化学的に不規則である上、通常の柔軟な分子鎖に比べると剛直で分子鎖の内部回転の自由度が小さい。このような共重合体の液晶より形成された固体における分子鎖凝集状態の解明はその力学的性質にも影響するので重要な課題である。これらの共重合ポリエステルの広角 X 線回折 (WAXD) 図に見出される 3~4 個の子午線反射はすでに詳細に解析されており、共重合の構成成分が分子鎖方向にランダムに連結されていることが明らかにされている¹⁻⁷⁾。

一方、赤道上に観察される反射の数は少ないので、分

子鎖に垂直な方向における分子鎖凝集状態に関する詳細な研究は少ない。最近、HBA/BP・TP・IP 共重合ポリエステルについて、三次元的にある程度の規則性を持つ構造が存在し、結晶化度は 70% に達すること等が報告されている⁸⁾。

この研究は、HBA/HNA 共重合ポリエステルより液晶紡糸によって得られた繊維の構造、特に分子鎖凝集状態を WAXD 法や DSC 法で検討した結果に関するものである。強く熱処理された共重合ポリエステル繊維は赤道上に数個の反射を与えるが、これらは HBA や HNA のホモポリマーのいずれの単位胞とも異なるパラメータを持つ斜方晶を仮定することによって説明されること等を明らかにした。

2. 実験方法

HBA/HNA 共重合ポリエステル (組成の異なる一連の共重合ポリエステルの融点との比較より、HNA を約 30 モル % 含むとされている) の液晶紡糸により得られた紡

糸したままの繊維を原料とした。

熱処理は繊維試料をガラス管の中に通し、シリコンオイル中で行った。265°C以下の熱処理は一段法で行った。又それ以上の温度で熱処理する場合は、まず265°Cで熱処理した後275°Cと300°Cで熱処理をする二段法を採用した。熱処理した試料は室温で自然に冷却させ、四塩化炭素及び蒸留水で洗浄した後室温で乾燥した。

各試料の子午線及び赤道線上のWAXD強度曲線は理学電機製のX線回折装置(D-1A)を用いて得た。またWAXD図は東芝製のX線発生装置(XC-40H)にラウエ平板カメラを取付けて得た。試料からカメラまでのカメラ長はシリコン粉末を用いて校正した。以上のWAXD測定はNiフィルターでろ過して得られたCu-K α 線を用いて行った。DSC曲線はセイコー電子工業社製DSC装置を用い、室温から400°Cまで、昇温速度15°C/minで昇温して得た。

3. 結果と考察

3.1 紡糸したままの繊維の構造

図1(a)はHBA/HNA共重合ポリエステルネマチック液晶より液晶紡糸によって得られた紡糸したままの繊維のWAXD図である。これを模式的に示したのが図1(b)である。図1は紡糸口金内のせん断応力および伸張応力により、紡糸したままの状態では分子鎖はすでに高度に1軸配向していることを示す。さらに次のようなことがわかる。

(a)子午線上には面間隔(d)が0.677, 0.307, 0.209nmの3個の反射が観察される。

(b)赤道線上には $d \div 0.448$ nm(強)および $d \div 0.257$ nm(微弱)の反射が検知される。 $d \div 0.448$ nmの反射は広角側にすそを引いているが、これは $d \div 0.32$ nmの弱い反射と重なっていると解釈される。また第一層線上には $d \div 0.316$ nmの反射も観察される。

(a)の子午線反射のブラッグ角に対応する面間隔はHBAとHNAのいずれの単独成分の繰り返し周期とも異なっているが、その解析はすでにBlackwellらによって詳細に行われている^{2,3)}。その結果によれば、各成分がランダムに連結されているとして計算された子午線反射のブラッグ角及び回折強度の組成依存性は実測値とよく一致している。子午線反射のブラッグ角は構成成分のモル比によって変化するので、逆に測定試料の子午線のブラッグ角より構成成分を推定できる。上記の(a)の結果をBlackwellらの得た結果と比較すると、図1に用いた試料は約30モル%のHNA成分を含んでいると考えられる。

(b)で述べたように、赤道上の強い $d \div 0.448$ nmの反射は微弱な $d \div 0.32$ nmの反射と重なっているようであり、さらにもう1個の反射が存在する。この結果は紡糸したままの繊維において、分子鎖は分子鎖軸に垂直な2方向である程度の規則性を持って凝集しており、ネマチック液晶状態におけるように充填されているのではないことを示している。

(a)

(b)

Fig. 1 (a) Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) pattern of as-spun fibers of HBA/HNA copolyester.
(b) Scheme of the WAXD pattern (a).

Fig. 2 Meridional X-ray diffraction intensity curves of as-spun and annealed fibers of HBA/HNA copolyester: As-spun fibers were annealed at 100~300°C for a period of 40 h in silicone oil.

図1の第一層線上に1個の反射が存在することは、紡糸したままの繊維において、分子鎖は液晶状態におけるように分子軸に沿って完全にランダムに axial shift しているのではないことを示唆している。

図1よりわかるように、紡糸したままの繊維の WAXD 図では、反射の数は少なくブロードである。またこの試料の DSC 曲線（後述）には286°C 付近に発熱ピークが存在することからも明らかなように、ネマチックガラス状態の領域も含まれており、全体として結晶性が低い。このため、結晶構造の解析は以下のように熱処理試料について行った。

3.2 熱処理した繊維の構造特徴

熱処理による繊維の構造変化を明らかにするため、紡糸したままの繊維を100~300°C のシリコン油中で熱処理し、その WAXD 図を得るとともに子午線および赤道線上の回折強度を測定した。

まず子午線反射について述べよう。図2は HBA/HNA 共重合ポリエステルの紡糸したままの繊維および熱処理した繊維の子午線上の WAXD 強度曲線である。図2より、3個の $(00l)$ 面反射は l が偶数のものだけが存在していること、またその反射位置は熱処理によってほとんど変化しないことがわかる。このことは、強い熱処理中に起こっていると考えられる後重合は、分子鎖中の

HBA と HNA の配列の仕方に影響していないことを示している。

100°C、230°C と 265°C で40時間熱処理した繊維の WAXD 図を図3(a), (b), (c)に示す。図3(d)は図3(c)を模式的に示した図である。100°C までの温度で熱処理した繊維の WAXD 図は図1に類似しており、分子鎖の凝集状態に明確な変化は見られない。230°C で40時間熱処理した繊維の WAXD 図 [図3(b)] より、 $(hk0)$ 面反射がやや鋭くなりその面間隔もわずかに変化していること、また第一層線上の反射が増え、原試料に比べて分子鎖の3方向における配列の規則性が向上していることがわかる。

265°C 以上で長時間熱処理した繊維の WAXD 図には明確な変化が現れた。図3(c), (d)よりわかるように、赤道線上には6個の反射が、子午線上には3個の反射が、また第一層線上には2個の反射がそれぞれ存在している。

一番低角度側の微弱な反射を除く赤道上の5個の反射と第一層線上の反射は次のような単位胞と仮定することにより指数付けできた。

斜方晶 $a=0.792\text{nm}$, $b=0.552\text{nm}$, $c=1.354\text{nm}$, 単位胞中の分子鎖数 (z) は $z=2$

ここで、子午線反射は偶数の $(00l)$ 反射のみが存在するので、分子鎖は2らせんを形成していると考えられる。 (002) 反射に対応する面間隔の2倍を c -軸の長さとした。各反射の面間隔の実測値、上記の単位胞に基づいて計算された面間隔、反射の指数等を表1に示す。

Table 1 Observed and calculated lattice spacings of HBA/HNA copolyester fibers annealed at 265°C for 40 h.

Reflection index (hkl)	Relative intensity	Observed spacing (nm)	Calculated spacing (nm)	Position
100	—	—	0.792	
200	s	0.396	0.396	Equator
010	—	—	0.552	
020	w	0.268	0.276	Equator
110	vs	0.453	0.453	Equator
210	m	0.319	0.322	Equator
310	vw	0.234	0.238	Equator
111	m	0.428	0.430	1st layer line
211	m	0.315	0.313	1st layer line
002	s	0.677	—	Meridian
004	m	0.307	—	Meridian
006	w	0.209	—	Meridian

Sample: HT265 (°C) -40 (h)

Fig. 3 Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) patterns of HBA/HNA copolyester fibers annealed at 100, 230, 265°C for 40 h [(a), (b), and (c)] and a scheme of WAXD pattern (c).

実測値と計算値はよく一致している。密度の計算値は $\rho_{\text{Cal}} = 1.47\text{g/cm}^3$ である。これは実測値の $\rho_{\text{Obs}} = 1.43\text{g/cm}^3$ と比較して妥当な値である。

以上の結果は、HBA と HNA の 2 種類の結晶が共存しているのではなく、HBA と HNA がランダムに連結された HBA/HNA 共重合体の分子鎖が全体として一つの単位胞を構成していることを示している。一種の共晶化が起こっている点は興味深い。同様な結果が HBA/BP・TP・IP 共重合体についても見出されている⁸⁾。

一方、HBA と HNA のホモポリマーに関しては、次の

ような単位胞が提案されている (HBA に関してはこれ以外の単位胞も存在する)^{9,10)}。

HBA ホモポリマー：斜方晶 $a = 0.752\text{nm}$, $b = 0.570\text{nm}$, $c = 1.249\text{nm}$, $z = 2$

HNA ホモポリマー：斜方晶 $a = 0.796\text{nm}$, $b = 0.582\text{nm}$, $c = 1.681\text{nm}$, $z = 2$

HBA/HNA 共重合体の単位胞の b -軸の長さ (0.552nm) は、HBA と HNA のホモポリマーの単位胞の b -軸の長さの中間的な値となっている。なお、HBA/HNA 共重合体の単位胞の断面積は HBA ホモポリ

Fig. 4 Unit cells of HBA/HNA copolyester. Solid line: orthorhombic unit cell. Broken line: monoclinic unit cell.

マーのそれに近い。これは、使用した試料は HBA 成分が多いためである。組成の異なる HBA/HNA 共重合体の単位胞を検討することは興味深いのが現在のところ行っていない。

図 4 (実線) に HBA/HNA 共重合体の単位胞の c-軸に垂直な断面図を模式的に示す。HBA/HNA 共重合体の WAXD 図では (110) 面の反射強度が非常に強いので、高分子鎖の芳香環は単位胞内において (110) 面に近い角度に存在していると考えerことは妥当であろう。しかし、回折点の数が少ないので分子鎖の結晶軸に対するセッティング角等を正確に決定することは困難である。

以上の結果は、強く熱処理した HBA/HNA 共重合体においては分子鎖が分子軸に対して垂直な 2 方向において規則的に配列していることを示している。この試料の WAXD 図の第一層線上に明確な 2 個のスポット状の反射が存在していることは、分子鎖に沿った方向でもある規則性が存在していることを示唆している。しかし、全般に (hkl) 反射の数は少ないので、その解析は行っていない。さらに強く熱処理 (多段で最高 300°C, 80 時間) しても WAXD 図における反射も増加せず、分子鎖の配列の規則性は向上しなかった。

265°C 以上で長時間熱処理した試料の WAXD 図には、最も強い (110) 反射 (0.453nm) の内側に微弱な反射 (0.552nm) が現れる。この反射は先に示した斜方晶によっては指数付けされない。面間隔が 0.552nm の結晶面は斜方晶の (010) 面に対応しており、これは元来は消滅則のため現れないはずの反射である。斜方晶の単位胞と共に図 4 (破線) に示したような単斜晶 ($a = 0.967\text{nm}$, $b = 0.554\text{nm}$, $c = 1.354\text{nm}$, $\gamma = 55.03^\circ$, $z =$

2) を仮定すれば一応指数付けできる。熱処理中の分子鎖のコンホメーションの変化のため、結晶の対称性が変化したためと考えられるが、これについてはさらに検討を要する。

3.3 分子鎖凝集状態の熱処理による変化

前述のように HBA/HNA 共重合ポリエステル繊維が与える子午線反射のブラッグ角は熱処理によってほとんど変化しない。しかし、その赤道面上反射のブラッグ角は熱処理によりかなり変化することが分かった。そこでシリコン粉末の反射を基準にして (110) および (200) 反射のブラッグ角を写真法で測定し、単位胞のパラメータの熱処理による変化を評価した。

図 5 は 100~300°C で 40 時間熱処理した試料について、単位胞の a-軸と b-軸の長さを熱処理温度に対してプロットしたものである (この図において、100~230°C で熱処理した試料の WAXD 図は (110) 反射と (200) 反射の分離はよくないので若干の任意性が含まれる)。この図は熱処理温度が高くなるにつれて単位胞の a-軸は短くなり、b 軸は長くなることを示している。このような HBA/HNA 共晶の単位胞の a-軸と b-軸の熱処理による変化は Sauer ら⁸⁾ が HBA/BP/TP/IP 共重合体の単位胞 (斜方晶) について見いだした変化と同様であり、HBA を含む共重合ポリエステルの共晶に共通的な現象と考えてよいであろう。ただし、HBA/HNA 共重合体では、単位胞のパラメータの変化は 230~250°C で著しくなるが、HBA/BP/TP/IP 共重合体の場合は温度と共に直線的に変化する⁸⁾ 点は異なっている。

図 5 には、参考のため HBA と HNA の各ホモポリマーの a-軸と b-軸の長さも示してある。これより、HBA/HNA 共重合体の単位胞の a-軸と b-軸の長さは、熱処理によって HBA のホモポリマーの単位胞に近付いていく方向で変化していることがわかる。固体状態において分子鎖が液晶状態におけるように擬六方的に充填されているとすると、単位胞の a-軸と b-軸の長さの比は $a/b \div \sqrt{3}/1 = 1.73$ になるはずである。HBA/HNA 共重合体の a/b の値は熱処理が進むにつれて小になる (230°C で 1.49, 265°C で 1.43)。したがって、熱処理による単位胞の a-軸と b-軸の変化は、液晶からの急冷により導入された分子鎖の回転やねじれに由来する乱れが減少し、分子鎖の充填が六方状態から遠ざかっていく過程と考えることができる。一方、HBA/HNA 共重合体の中で次第に HBA の多いシーケンスが凝集してきて、より HBA に近い結晶を構成してきたと考えることもできるが、この点については後述する。

図 5 の a-軸と b-軸の長さより単位胞の分子鎖に垂直な断面積と体積を評価した。その図は省略するが、熱処

Fig. 5 Variation of lattice parameters of an orthorhombic unit cell as functions of annealing temperature.

Fig. 6 DSC curves of as-spun and annealed fibers of HBA/HNA copolyester.

理により単位胞の断面積も体積もほとんど変化しないことが分かった。この結果は熱処理による単位胞のパラメータの変化は単位胞内の分子鎖の配列の仕方（セッティ

ング角の変化）に起因するのであって、熱処理によって結晶が必ずしもち密になっていくのではないことを示している。

さらにこの HBA/HNA 共重合体の繊維構造を明らかにするため、紡糸したままの繊維とそれを 100~300°C で 40 時間熱処理した試料の DSC 測定を行った。図 6 にその測定例を示す。紡糸したままの試料及び 100~140°C で熱処理した試料の DSC 曲線には、280°C 付近の発熱ピークとともに 180~250°C に 3 個程度の吸熱ピークが見られる。WAXD 図より分かるように、この試料では少なくとも一部は結晶を形成しているが、なおネマチックガラス的な領域が残存しており、これが昇温時に結晶化することが発熱ピークの原因と考えられる（この発熱ピークは 140°C 以下の温度で熱処理した試料では明確に検知されるが、それ以上に熱処理温度が高くなると不明確になる）。180~230°C の数個の吸熱ピークはこれらの試料に含まれる HBA/HNA 共重合体の結晶（共晶）の溶融に由来するものであると考えられる。

230~265°C で熱処理した試料の DSC 曲線では、100~140°C の吸熱ピークと 180°C 付近の発熱ピークはほぼ消滅し、結晶の融解に基づく明確な吸熱ピークが現れるようになる。その吸熱ピークの位置は温度が高くなるにつれて高温側にシフトする（230°C 熱処理試料：262.3°C、265°C 熱処理試料：302.3°C、275°C 熱処理試料：315.9°C）。それと同時に吸熱ピークはブロードになり、面積も減少する（230°C：4.9 J/g、265°C：3.4 J/g、275°C 以上ではあまりにブロードなため評価不能）。

一般に、通常のコモポリマーでは、熱処理を強化すると結晶の欠陥は減少し、またその大きさが大になるため吸熱ピークは高温側にシフトすると共にシャープになる。したがって、HBA/HNA 共重合体のように、吸熱ピークが高温側にシフトすると同時にブロードになる現象は矛盾しているように見える。

このような点について統一的な説明は困難であるが、現在のところ次のような可能性を考えている。まず、HBA と HNA がランダムに連結された分子鎖における結晶の分子鎖方向の大きさ程度の長さのシーケンスを考える。230°C 付近以下の温度で熱処理した試料では、隣接する分子鎖のシーケンスの組成の相違によらず分子鎖と垂直な 2 方向で規則正しく配列して共晶を構成する。その結果、230°C 付近で熱処理した試料の DSC 曲線はシャープである。

熱処理試料の WAXD 測定結果よりわかるように、熱処理によって HBA/HNA 共重合体の結晶は次第に HBA の結晶構造に近付いていく方向で変化する。その結果、融点は次第に HBA のコモポリマーの融点

(343.5°C)¹¹⁾に接近していく。この過程は、先に述べた分子鎖が全体として共晶を構成していたような状態から、次第にHBAの多いシーケンスが選択的に凝集し始めたことを示している。もし、類似した組成のシーケンスのみが凝集しようとする、隣接した分子鎖の中でそのようなシーケンスを見いだす確率は低いので結晶の分子鎖に垂直な方向の大きさは小にならざるを得ない。いろいろのHBA成分のシーケンスが凝集するため、結晶の融解による吸熱ピークが次第にブロードになるのである。

この点を確かめるため各温度で熱処理した配向試料の赤道上のWAXD強度曲線を得た。その結果、定性的ではあるが、230°Cまでの温度で熱処理した試料のWAXD強度曲線はシャープになるが、250°C以上で熱処理するとピークの分離はよくなるのに、全体としてWAXD強度曲線がブロードになっていく様子が把握された。この結果は上記の考察を支持しているものと考えられる。

4. 結 論

サーモトロピックなネマチック液晶を形成する

-ヒドロキシ安息香酸 (HBA) と2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸 (HNA) 共重合ポリエステルより液晶紡糸によって得られた繊維の構造、特に分子鎖凝集状態について、広角X線回折法とDSC法で検討し、次のような結論を得た。

1) X線図の子午線上には3個の反射 [(002), (004), (006) 反射] が認められた。この反射の位置より、この共重合体は約30モル%のHBA成分を含むと推定した。

2) 強熱処理 (265°C, 40時間) した試料のX線図の赤道上に存在する数個の反射は、斜方晶の単位胞 ($a=0.792\text{nm}$, $b=0.552\text{nm}$, $c=1.354\text{nm}$) を仮定することにより説明された。このことは、この共重合体が共晶を形成していることを示している。

3) 熱処理を強くするにつれて、単位胞のa-軸は短く又b-軸は長くなること、すなわち共重合体の単位胞

が熱処理によりHBAの単位胞に近付いて行く方向で変化することが明らかにされた。

4) 第一層線上の反射は紡糸したままの繊維のX線図にも見いだされるが、熱処理とともにシャープなスポット状になることが分かった。このことより、共重合体の分子鎖はその長軸方向にランダムにaxial shiftしているのではなく、熱処理とともに規則性が向上していくことがわかった。

5) 非常に強い熱処理 (265°C以上, 40時間以上) により、共重合体の融点は高くなるが、融解ピークはむしろブロードになる傾向が認められた。この現象をいろいろのHBA成分のシーケンスが凝集してくるためであるとして説明した。

文 献

- 1) J. Blackwell and G. A. Gutierrez, *Polymer*, **23**, 671 (1982)
- 2) G. G. Gutierrez, R. A. Chivers, J. Blackwell, J. B. Stamatoff, and H. Yoon, *Polymer*, **24**, 937 (1983)
- 3) R. A. Chivers, J. Blackwell and G. A. Gutierrez, *Polymer*, **25**, 435 (1984)
- 4) J. Blackwell, G. A. Gutierrez and R. A. Chivers, *Macromolecules*, **17**, 1219 (1984)
- 5) J. Blackwell, G. A. Gutierrez, and R. A. Chivers, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1343 (1984)
- 6) J. Blackwell, A. Biswas, G. A. Gutierrez, and R. A. Chivers, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **79**, 73 (1985)
- 7) J. Blackwell, G. Lieser, and G. A. Gutierrez, *Macromolecules*, **16**, 1418 (1983)
- 8) T. H. Sauer, J. H. Wendorff, and H. J. Zimmermann, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 2471 (1987)
- 9) G. Lieser, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 1611 (1983)
- 10) Y. Yamashita, K. Monobe, Y. Kato, S. Endo, and K. Kimura, *Polym. Prep. Japan*, **35**, 876 (1986)
- 11) M. Y. Cao and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 521 (1985)