一般報文

(平成5年3月3日受理)

ポリ[ビス(4-メチルフェノキシ)ホスファゼン]の等温結晶化

山形大学工学部 守田 啓輔・増子 徹

Isothermal Crystallization of Poly [bis (4-methylphenoxy) phosphazene]

Keisuke Morita and Toru Masuko

Faculty of Engineering, Yamagata University, Yonezawa, Yamagata, 992 Japan

Abstract: Isothermal crystallization kinetics from the mesomorphic state of poly[bis(4-methylphenoxy) phosphazene](PB4MPP) have been studied by a depolarized light intensity (DLI) technique. Before crystallization, the films of PB4MPP were annealed at programmed temperatures (T_f) above its meso / crystalline phase transition temperature (156.2 °C). The observed radial growth rate (G) of PB4MPP spherulite and overall-rate constant ($\bar{k}$) observed for the film increased with increasing T_f . Avrami exponent (n) of the PB4MPP film crystallized from the mesophase was estimated to be 4 irrespective of various T_f 's. This result indicates that the mechanism of PB4MPP spherulitic crystallization from the mesophase is independent of T_f . The interfacial surface free energy term ($\sigma\sigma_e$) for this polymer was estimated in terms of n and $\bar{k}$. With an increase in T_f , the value of $\sigma\sigma_e$ decreased, though the DLI in the mesophase increased monotonically. Thus, raising T_f provides more regularly aligned PB4MPP molecules in the pseudo-hexagonal state, so that secondary nucleation is induced easily; finally both G and $\bar{k}$ increase with an increase in T_f .

(Received March 3, 1993)

1. 緒 言

ポリ[ビス(4-メチルフェノキシ)ホスファゼン](PB4MPP)の結晶格子定数(斜方晶)が穂積ら[1]により推定され、この高分子は結晶/メソ相転移を示すが、PB4MPPの結晶多形は存在しないとされる。また、MagillとRiekel[2]はシンクロトロン放射光を用いて、PB4MPPをメソ相から等温結晶化させた場合、結晶化温度(T_c)が高いほど結晶化速度は小さく、かつメソ相凝集構造が残留するために試料の結晶化度は低下すると報告した。しかし、その研究では試料の熱履歴と結晶化速度の関係について詳しく述べられていない。

一方、奥泉ら[3]は、ポリ[ビス(フェノキシ)ホスファゼン](PBPP)のメソ相保持温度(T_f)を変えて結晶化速度を測定し、 T_f を高くするほど結晶化速度は増加することを指摘している。それ故、化学構造がPBPPと類似したPB4MPPについて、結晶化速度の T_f 依存性を検討することは興味深いと思われる。

本研究では、脱偏光強度(DLI)法[4]によりPB4MPPのメソ相からの等温結晶化を行い、結晶化速度

の T_f および T_c 依存性について検討する。さらに、他の結晶性ポリオルガノホスファゼンの研究結果と比較しながら、PB4MPPの結晶化挙動を速度論的観点より議論すると共に、メソ相が示す結晶化機構の知見を得ることを目的とした。

2. 実 験

2.1 試料、およびフィルム作製

既に確立されている方法により自家合成した、PB4MPPを使用した[1]。そのキャラクタリゼーションの結果、 $\bar{M}_w = 7.07 \times 10^5$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3.90$ を得た。上記試料のクロロホルム溶液(5 wt%)を水銀上に置いたフラットシャーレに注ぎ、30 °Cの恒温槽内で溶媒を除去した後、十分に真空乾燥して供試フィルムを作製した。得られたas-castフィルムの厚さは、43 μm , 70 μm , 164 μm , の3水準である。

2.2 DLI測定

結晶化速度測定装置MK-801型(株コタキ製作所製)[4]を用いて、as-castフィルムをメソ相に保持した後、等温結晶化測定を行った。測定条件を以下に示す。

結晶化温度 ($T_c/^\circ\text{C}$) : 114, 116, 118, 120, 122,
124, 126, 128

メソ相保持温度 ($T_t/^\circ\text{C}$) : 160, 180, 200

メソ相保持時間 (t_t/min) : 5

2.3 結晶化速度の評価

得られた DLI 曲線を用いて、試料が結晶化浴に移された後、その DLI が増加を開始するまでの誘導期間 τ (sec) の逆数、および非晶分率が 0.5 に達するまでの時間 $t_{1/2}$ (sec) の逆数を、それぞれ見かけの結晶化速度 k_τ (sec^{-1}) 及び $k_{1/2}$ (sec^{-1}) として評価した。結晶化の様子は、MK-801 に接続した小型ビデオカメラ (倍率 140 倍) を用いて観察し、球晶半径方向の 1 次元成長速度 G ($\mu\text{m} \cdot \text{sec}^{-1}$) と、単位体積当たりの結晶核発生頻度 N ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$) を実測した。結晶化様式の評価は、アブラミ式[5]を用いた解析により行った。結晶化前および結晶化終了後の DLI をそれぞれ I_0 , I_∞ とし、時間 t における DLI を I_t とすると、試料の非晶分率 θ は次式で定義される。

$$\theta = \frac{I_\infty - I_t}{I_\infty - I_0} = \exp(-kt^n) \quad (1)$$

式 1 に基づくアブラミプロットにおいて 1 次相関が得られると、その傾きがアブラミ指数 n を与える。一方、切片から求めた $\bar{k}$ は、 N と G を含む全結晶化速度に相当するが、後に述べるように上記 $k_{1/2}$ と関係する。

2.4 DSC 測定

セイコー電子工業(株)製の熱流束型示差走査熱量計 DSC-200 を用い、フィルムの熱処理および結晶化の際に生じる熱量評価を行った。測定条件は以下の通りである。

メソ相保持温度 ($^\circ\text{C}$) : 160, 180, 200, 220

メソ相保持時間 (min) : 5, 30

冷却速度 ($^\circ\text{C}/\text{min}$) : 5, 10

3. 結果と考察

3.1 PB4MPP の相転移挙動

一般に結晶性ポリオルガノホスファゼン (POP) は、結晶からメソ相への 1 次相転移を示すが、この時の温度を $T(1)$ と略称する。本研究で取り扱う PB4MPP の $T(1)$ を確認するために、DSC を用いて室温から 200 $^\circ\text{C}$ の範囲で as-cast フィルムの加熱、冷却を行った。昇温及び降温速度は 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。その結果、昇温過程では 135.9 $^\circ\text{C}$ (吸熱) に、また降温過程では 112.4 $^\circ\text{C}$ (発熱) にシングルピークを有する DSC 曲線が得られた。以下、加熱/降温操作を連続して行くと、上記の吸熱及び発熱ピーク位置が高温側へ移動することを認めた。これは、メソ相から繰り返し結晶化を行うことにより、試料の結晶化度が增大するためと考えられる。そこで、

Fig. 1 Changes in depolarized light intensity with temperature for PB4MPP film (79 μm thickness). Arrows indicate the heating / cooling directions : (—) the first scan ; (---) the second scan ; (.....) the third scan. A heating / cooling rate was 5 $^\circ\text{C} / \text{min}$.

吸熱曲線のピーク温度 ($T(1)$) と面積 (ΔH) を測定回数の逆数に対してプロットした。その結果をここに図示してはいないが、無限大の回数に外挿した値として、 $T(1) = 156.2$ $^\circ\text{C}$, $\Delta H = 42.1$ (J/g) が得られ、それぞれ最大の結晶化度に到達した試料の $T(1)$ 及び ΔH として近似し得る[6]。

次に、DLI 装置のオイルバス中において、5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ で試料の昇温/降温操作を行い、 $T(1)$ 前後における DLI の変化を繰り返し観測した。その結果を図 1 に示す。1 回目の昇温過程では、試料がメソ相に転移した後、結晶化 (約 112 $^\circ\text{C}$) に伴い DLI は著しく増加した。この結晶化温度は、DSC 曲線の発熱ピーク温度 (112.4 $^\circ\text{C}$) とほぼ一致する。加熱及び冷却操作を繰り返し行くと、DLI は増大し、結晶化を開始する温度も徐々に高温側へ移動した。DLI の大きさは試料の光学的異方性を反映するので[7, 8], DSC の結果と同様、結晶化を繰り返すと試料の結晶性が增大することを示唆している。また図 1 から、2 度目と 3 度目の昇温過程において 155 $^\circ\text{C}$ 付近で試料はメソ相への転移を完了したと判断され、これは DSC の結果と対応する。以上のことから、本実験では過冷却度 $\Delta T = T(1) - T_c$ を算出する際、 $T(1)$ を 156.2 $^\circ\text{C}$ とする。

3.2 結晶化速度の温度依存性

前節の結果を参考にしながら、 T_t を 200 $^\circ\text{C}$, T_c を 114 $^\circ\text{C}$ ~ 128 $^\circ\text{C}$ の 8 水準として等温結晶化を行い、結晶化速度の温度依存性について検討した。図 2 に、時間に対する結晶化分率 ($1 - \theta$) の変化を示す。 T_c が高くなると、結晶化に要する時間は増加する傾向を認めた。

図 3 に、DLI 曲線から誘導した見かけの結晶化速度 (k_τ と $k_{1/2}$) と T_c の関係を示した。この結果より、過冷却度 ΔT が大きくなるに従って、結晶化速度は増大す

Fig. 2 Changes in $(1 - \theta)$ as a function of $\log t$ for isothermal crystallization of PB4MPP films ($70 \mu\text{m}$ thickness) at various T_c 's after heat treatment at 200°C for 5 min: (●) $T_c = 114^\circ\text{C}$; (▲) $T_c = 116^\circ\text{C}$; (▼) $T_c = 118^\circ\text{C}$; (■) $T_c = 120^\circ\text{C}$; (○) $T_c = 122^\circ\text{C}$; (△) $T_c = 124^\circ\text{C}$; (▽) $T_c = 126^\circ\text{C}$; (□) $T_c = 128^\circ\text{C}$.

Fig. 3 Crystallization rate k_r (s^{-1}) and $k_{1/2}$ (s^{-1}) of isothermal crystallization for PB4MPP films ($70 \mu\text{m}$ thickness) at various T_c 's after heat treatment at 200°C for 5 min.

る傾向が見られる。図4には結晶核生成頻度 (N) および成長速度 (G) と T_c の関係を示した。 G , N についても同様に、 ΔT が大きいほど増大する傾向がある。

高分子の結晶化機構を議論する場合、Lauritzen と Hoffman の提案した速度論モデル[9]がよく用いられる。それによると、無定形相から熱力学的に安定な大きさの核が出現し、分子鎖が核の側面に付着して微結晶を形成する事を前提としている。POP の場合、メソ相における分子鎖の配置は無秩序ではなく、主鎖を軸に側鎖が高速回転運動を行いながら、分子鎖は擬六方充填構造を保持する[10]。このようなメソ相から結晶相への転移に対しても、速度論モデルの適用が近似的に可能とすれば、 N および G は一般に次の式で表現される。[11, 12]。

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F_1}{RT}\right) \quad (2)$$

Fig. 4 Nucleation rate N ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) and radial growth rate G ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) of isothermal crystallization for PB4MPP films ($70 \mu\text{m}$ thickness) at various T_c 's after heat treatment at 200°C for 5 min.

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F_2}{RT}\right) \quad (3)$$

ここで、 N_0 と G_0 は温度に依存しない定数、 ΔE_D ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) は結晶成長面近傍における分子鎖セグメント拡散の活性化エネルギー、 R はガス定数である。さらに、 ΔF_1 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) はメソ相からの1次核形成に伴う自由エネルギー変化、 ΔF_2 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) は結晶成長面で高さ l の2次核が形成されるとききの自由エネルギー変化を示し、次の関係が成立する。

$$\Delta F_1 = \frac{4b^2\sigma\sigma_e}{b\Delta f - 2\sigma} = \frac{lb^2\sigma\sigma_e T_m}{b\Delta H\Delta T - 2\sigma T_m} \quad (4)$$

$$\Delta F_2 = \frac{4b\sigma\sigma_e}{\Delta f} = \frac{4b\sigma\sigma_e T_m}{\Delta H\Delta T} \quad (5)$$

Δf は結晶の単位体積当たりの融解自由エネルギー、 ΔH は結晶の融解熱である。一方、 σ と σ_e はそれぞれ臨界核の側面および端面の表面自由エネルギーである。図4の結果において、 T_c が低いほどセグメント拡散頻度 $\exp(-\Delta E_D/RT)$ は小さくなるが、 ΔF_1 , ΔF_2 の減少による臨界核生成頻度 $\exp(-\Delta F/RT)$ の増加量が大きくなるために、全体として N , G は増大すると考えられる。具体的な $\sigma\sigma_e$ 値については、3. 4節で述べる。

また、 $\theta = 0.5$ の場合、式1は次のように変形される。

$$\bar{k} = \ln 2 (t_{1/2}^{-1})^n = \ln 2 (k_{1/2})^n \quad (6)$$

従って n が定まると、式6から全結晶化速度 $\bar{k}$ を得ることが可能である。そこで、 n を求めるためにアブラミ解析を行った。

Fig. 5 Avrami plots of isothermal crystallization for PB4MPP films (70 μm thickness) at various T_c 's after heat treatment at 200 $^{\circ}\text{C}$ for 5 min. The gradient of each line is 4 : (●) $T_c = 114$ $^{\circ}\text{C}$; (▲) $T_c = 116$ $^{\circ}\text{C}$; (▼) $T_c = 118$ $^{\circ}\text{C}$; (■) $T_c = 120$ $^{\circ}\text{C}$; (○) $T_c = 122$ $^{\circ}\text{C}$; (△) $T_c = 124$ $^{\circ}\text{C}$; (▽) $T_c = 126$ $^{\circ}\text{C}$; (□) $T_c = 128$ $^{\circ}\text{C}$.

Fig. 6 Avrami plots of isothermal crystallization for PB4MPP films (70 μm thickness) at various T_c 's after heat treatment at 180 $^{\circ}\text{C}$ for 5 min. The gradient of each line is 4 except for the line whose gradient is indicated in the figure : (●) $T_c = 114$ $^{\circ}\text{C}$; (▲) $T_c = 118$ $^{\circ}\text{C}$; (■) $T_c = 120$ $^{\circ}\text{C}$; (○) $T_c = 122$ $^{\circ}\text{C}$; (△) $T_c = 124$ $^{\circ}\text{C}$; (□) $T_c = 126$ $^{\circ}\text{C}$.

3.3 アブラミ指数の結晶化温度依存性

図5は、 $T_f = 200$ $^{\circ}\text{C}$ とし $T_c = 114$ $^{\circ}\text{C} \sim 128$ $^{\circ}\text{C}$ で等温結晶化を行った時のアブラミプロットである。データに多少の偏差は認められるけれども、プロット直線部の傾斜に相当する n は、全ての T_c について4と見積られた。ただし、 $T_c = 114$ $^{\circ}\text{C}$ 、116 $^{\circ}\text{C}$ の場合、試料が結晶化浴に移行してから10秒以内に結晶化を開始し非等温下で結晶成長が進行したと思われるので、 $\log t = 1.0$ 未満の点は図から除外した。また、いずれの T_c においても、時間の経過と共に球晶数が次第に増加するのが確認されたので、均一核生成と考えられる。それ故、200 $^{\circ}\text{C}$ にメソ相を保持した場合の結晶化については、 $n = 4$ と評価した。

T_c ($^{\circ}\text{C}$)	114	122
N ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)	513	1.1
R (μm)	201	929
d (μm)	74.0	76.6
R/d	2.72	12.1

Fig. 7 Schematic illustration of crystal growth modes for PB4MPP films. Lower parts of rectangular portions represent the cross sections of the film. R indicates an average radii of spherulites when the fraction of $(1-\theta)$ have reached to 0.1; d indicates the thickness of the film.

次に、 $T_f = 180$ $^{\circ}\text{C}$ について、 $T_c = 114$ $^{\circ}\text{C} \sim 128$ $^{\circ}\text{C}$ で結晶化させた場合のアブラミプロットを図6に示した。 T_c が上昇するほど、 $n = 4$ に相当する部分はプロットの初期領域に限られ、 $n = 3$ の部分が次第に長くなる傾向が見られる。同様の傾向は $T_f = 160$ $^{\circ}\text{C}$ についても確認された。

この n の変化は、 ΔT が小さくなるに伴い、フィルムの厚さに比べ球晶の直径が相当に大きくなることが起因していると考えられる[13, 14]。そこで、 T_c が異なる場合の球晶成長様式に関するモデルを図7に示す。

図7(a)の場合は N が大きいので、数多く出現した球晶が互いに衝突して結晶化過程を終える確率が高い。従って、球晶成長の大部分は3次的に進行するであろう。逆に図7(b)の場合は N が小さいので、衝突により球晶の成長が停止する頻度は低く、個々の球晶は巨大化し易いが、フィルム面に対し垂直方向への結晶化は阻害され、事実上「板状成長」をすることが予想される。実際、 $\theta = 0.1$ のとき、膜厚に対する球晶直径の比(R/d)は12.1であった。すなわち、 T_c が上昇するほど球晶は2次的に成長する傾向が顕著になるために、アブラミプロットで見かけ上 $n = 3$ の領域が現われると考えられる。ただし、図5において $n = 3$ の領域が認められない理由は、フィルムの厚さによる成長次元への影響が無視できる程度に核発生数が多いためと推察される。以上の考察から、試料厚によって結晶成長様式が見かけ上変化するという現象が伴わなければ、PB4MPPの n は T_f に依存することなく4と見なして差し支えないと思われる。

Fig. 8 Crystallization rate constant $\bar{k}$ (s^{-4}) as a function of T_c calculated from $\bar{k} = \ln 2(k_{1/2})^4$ for PB4MPP films ($70 \mu\text{m}$ thickness): (○) $T_i = 160^\circ\text{C}$; (△) $T_i = 180^\circ\text{C}$; (□) $T_i = 200^\circ\text{C}$.

Fig. 9 Radial growth rate G ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) as a function of isothermal crystallization temperature (T_c) for PB4MPP films ($70 \mu\text{m}$ thickness): (○) $T_i = 160^\circ\text{C}$; (△) $T_i = 180^\circ\text{C}$; (□) $T_i = 200^\circ\text{C}$.

3.4 結晶化速度とメソ相保持温度の関係

図8に、式6によって計算した $\bar{k}$ の T_c 依存性を示す。 $T_i = 160^\circ\text{C}$, 180°C , 200°C について、それぞれ $n = 4$ とした。 T_i が高いほど、 $\bar{k}$ は増大する傾向が見られる。図9には G の T_c 依存性を示した。 $\bar{k}$ と同様に、 G は T_i が高くなると増大する。

一方、 T_i が高くなるに従って試料内に出現する球晶数が増加する事が確認された。よって、メソ相を高温に保持すると共に系内は結晶核を形成し易い状態になると考えられる。結晶化速度が T_i により変化する傾向は、これまで数種類のアリロキシホスファゼンについても確認されている[3, 15]。

一方、メソ相より $T(1)$ を経由して結晶化する際の発

Fig. 10 DSC traces for crystallization of PB4MPP films ($70 \mu\text{m}$ thickness) after heat treatment for 30 min at the temperature indicated in the figure. A cooling rate was $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Fig. 11 Changes in depolarized light intensity with holding time for PB4MPP films ($43 \mu\text{m}$ thickness) at various temperatures. The film was quickly transformed from room temperature to its mesophase at elevated temperature indicated in the figure.

熱挙動について検討した。DSCを用いてフィルムを2, 4節で述べた4水準の T_i において30分間保持し、その後室温まで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却した。図10にはその発熱曲線を示す。ここで、 T_i を高くすると共に結晶化を開始する温度は高温側に移動していることがわかる。したがって、メソ相を高温に保持することにより1次核形成が容易になると推測された。

メソ相における光学異方性の変化については、as-castフィルムを室温から $T(1)$ 以上の4水準の温度へ瞬時に移動した時に見られるDLIの時間依存性を図11に示した。これにより T_i が高くなると共に、メソ相への転移に伴うDLIの増加が著しくなることが明らかである。即ち、メソ状態をより高温に維持することにより、 $P=N$ 主鎖間の相互作用が低下して並進運動が活発化するため、分子鎖方向の分極率が相対的に増大し、複屈折が

見かけ上増加すると考えられる[8]。これに関連して我々は、 T_i の増加と共にPB4MPPのメソ相によるX線回折反射($2\theta = 7.24 \sim 7.08^\circ$)に関する半値幅が小さくなる事を定性的に認めた。従って、 T_i が高くなるとメソ相における分子鎖はその配向秩序を保持しながら、擬六方型配列を有する領域は拡大し、結晶核形成を容易にすると推察される。

結晶化速度の T_i 依存性をより詳しく検討するために、結晶核の表面自由エネルギー積($\sigma\sigma_e$)を見積る。式6で表される平均結晶化速度定数 $\bar{k}$ は、 N と G を用いると次の関係がある[12]。

$$\bar{k} \propto N \cdot G^2 \quad (7)$$

ここで、 z は結晶の成長次元である。融点(T_m)付近では $\exp(-\Delta E_D/RT)$ の T_c 依存性が小さいのでこれを定数とみなす。さらに $\Delta F_1 = p\Delta F_2$ ($0 < p < 1$) [16]と近似して、式5を式7に代入すると次式が得られる。

$$\ln \bar{k} = C - (p+z) \frac{4b\sigma\sigma_e T_m}{k_B \Delta H} \frac{1}{T \Delta T} \quad (8)$$

C は $\exp(-\Delta E_D/RT)$ を含む定数、 k_B はボルツマン定数である。一般に、核の形状により $\ln \bar{k}$ は $(T_c \Delta T)^{-1}$ を含む関係式で表される場合があるが、本報ではCioraとMagillの方法[17, 18]を参考として、式8に基づき $T_i = 160^\circ\text{C}$, 180°C , 200°C の場合における $\log \bar{k}$ を $(T_c \Delta T)^{-1}$ に対してプロットした。その結果を図12に示した。この時、 $z = 3$, $p = 1$, $T(1) = 429.2$ (K), $b = 18.6 \times 10^{-8}$ (cm) [1]とした。結晶密度は 1.287 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) [1]を用いて試料の最終結晶化度を 0.6 と見積り、DSC測定の結果から $\Delta H = 90.3$ ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$)としている。

図12の傾斜より得られた $\sigma\sigma_e$ の値は、 $T_i = 160^\circ\text{C}$, 180°C , 200°C に関してそれぞれ 33.4 , 30.6 , 27.9 (erg^2/cm^4)で、 T_i が高くなるに従って $\sigma\sigma_e$ は減少する傾向が認められる。それ故、 T_i の上昇に伴い ΔF は小さくなって核形成頻度が増大するため、 G および $\bar{k}$ は増加すると解釈できる。

3.5 置換基サイズと核形成表面自由エネルギーの関係

一般に、 σ および σ_e 値は結晶化の難易度を反映し、各種高分子に固有の値となることが予想される[19]。CioraとMagillは、ポリ[ビス(トリフルオロエトキシ)ホスファゼン](PBFP) [17]とポリ[ビス(4-フェニルフェノキシ)ホスファゼン](PB(4Ph)PP) [18]の $\sigma\sigma_e$ 値を、それぞれ 30.0 (erg^2/cm^4), 42.0 (erg^2/cm^4)と算出した。彼らは、置換基分子体積が大きい高分子ほど、結晶格子を形成する際により多くのエネルギーを必

Fig. 12 Plots in $\log \bar{k}$ vs. $(T_c - T_i)^{-1}$ for isothermal crystallization of PB4MPP films: (○) $T_i = 160^\circ\text{C}$; (△) $T_i = 180^\circ\text{C}$; (□) $T_i = 200^\circ\text{C}$.

要とするため $\sigma\sigma_e$ 値は大きく、速度の低下を招くと説明している。表1に、種々のPOPの置換基の分子構造と $\sigma\sigma_e$ 値の関係を示す。

本実験で得た(a) PB4MPPの $\sigma\sigma_e$ 値は、Magillらの得たPBFPの $\sigma\sigma_e$ 値に近い。ただし彼らの実験では、試料をメソ相から結晶化させる以前に、一度融液状態からメソ相へ試料を転移させている。試料の熱履歴が結晶化速度に著しく影響することを考えると、異なる実験条件で得た結果を単純に比較して、置換基体積と核形成パラメーターを関連付ける事には多少問題があるが、PB4MPPがPBFPと類似した $\sigma\sigma_e$ 値を示していることは興味深い。

これに対しGomezら[15]は、アリロキシ置換基に含まれる原子の極性が結晶化速度に及ぼす影響を指摘した。彼らは、(d) ポリ[ビス(4-メトキシフェノキシ)ホスファゼン](PB4MOPP), (e) ポリ[ビス(4-メチルチオフェノキシ)ホスファゼン](PB4MTPP) および (f) ポリ[ビス(4-エチルフェノキシ)ホスファゼン](PB4EPP)についてメソ相からの等温結晶化を行い、各ポリマーの結晶化速度、アブラミ指数、および $\sigma\sigma_e$ 値を比較した。それによると、 $\sigma\sigma_e$ 値の大きさは表1に見られるように(d) > (e) > (f)の順となり、置換基の極性の大きさに比例する結果となっている。ただし、Gomezらは $\sigma\sigma_e$ 値の単位に $(\text{cal}/\text{mol})^2$ を使用しているため、(a) ~ (c)の場合と(d) ~ (f)の場合の $\sigma\sigma_e$ 値を絶対値として比較することは難しい。このように、現時点ではポリホスファゼンのメソ状態に

Table 1 Dependence of $\sigma\sigma_e$ on Functional Groups for Various Polyorganophosphazenes

Functional group	$\sigma\sigma_e$	Reference
R = ^{a)}	27.9~33.4 (erg ² · cm ⁻⁴)	this work
R = CH ₂ CF ₃ ^{b)}	30.0 (erg ² · cm ⁻⁴)	17
R = ^{c)}	42.0 (erg ² · cm ⁻⁴)	18
R = ^{d)}	146.7 (cal ² · mol ⁻²)	15
R = ^{e)}	85.2 (cal ² · mol ⁻²)	15
R = ^{f)}	19.7 (cal ² · mol ⁻²)	15

a) poly[bis (4-methylphenoxy) phosphazene]; PB (4M) PP

b) poly[bis (trifluoroethoxy) phosphazene]; PBFP

c) poly[bis (4-phenylphenoxy) phosphazene];
PB (4Ph) PPd) poly[bis (4-methoxyphenoxy)phosphazene];
PB (4MO) PPe) poly[bis (4-methylthiophenoxy) phosphazene];
PB (4MT) PP

f) poly[bis (4-ethylphenoxy) phosphazene]; PB (4E) PP

における核形成の表面自由エネルギーと置換基特性パラメーターの関係は判然としない点が多く、今後なお検討すべき課題と思われる。

4. 結 論

PB4MPP のメソ相からの等温結晶化実験と解析を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) メソ相からの結晶化に伴うアブラミ指数 (n) は 4 であり、フィルムの形状が結晶成長に及ぼす影響が存在しなければ、基本的に n は T_f によって変化しない。
- (2) メソ相保持温度を高くすると共に、PB4MPP 分子鎖の擬六方充填性は向上し、これに伴ってメソ相の光学異方性は増大しながら核形成が容易な状態になる。その結果、球晶の数および半径方向への成長速度は、メソ相保持温度が高くなると増加すると説明できる。
- (3) $T(1)$ 前後で結晶/メソ相移転を繰り返すことにより、メソ相と結晶相の光学異方性はいずれも増大することを認めた。

本研究の一部は、平成 4 年度繊維学会秋季研究発表会 (平成 4 年 10 月、福岡) で発表した。

文 献

1. H. Hozumi, C. Kohama, K. Yonetake, and T. Masuko, *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 1187 (1991).
2. J. H. Magill and C. Riekel, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 287 (1986).
3. 奥泉 了, 竹尾 広治, 増子 徹, 第12回繊維連合研究発表会講演要旨集, p.91 (1990).
4. T. Masuko, R. Okuizumi, K. Yonetake, and J. H. Magill, *Macromolecules*, **22**, 4636 (1989).
5. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **8**, 212 (1940).
6. I. C. Choy and J. H. Magill, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 2495 (1981).
7. S. Clough, M. B. Rhodes, and R. S. Stein, *J. Polym. Sci., C*, **18**, 1 (1967).
8. T. P. Russel, D. P. Anderson, R. S. Stein, C. R. Desper, J. J. Beres, and N. S. Schneider, *Macromolecules*, **17**, 1795 (1984).
9. J. D. Hoffman and J. J. Weeks, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **66A**, 13 (1962).
10. N. S. Schneider, C. R. Desper, and R. E. Singler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 3087 (1976).
11. D. Turnbull and J. C. Fischer, *J. Chem. Phys.*, **17**, 71 (1949).
12. J. H. Magill, "Polymer Handbook", 3rd Ed., (J. Brandrup and E. H. Immergut Eds.), Wiley, New York, Chap.4, p.279 (1989).
13. J. M. Escleine, B. Monasse, E. Wey, and J. M. Haudin, *Colloid Polym. Sci.*, **262**, 366 (1984).
14. N. Billon, J. M. Escleine, and J. M. Haudin, *Colloid Polym. Sci.*, **267**, 668 (1989).
15. M. A. Gomez, C. Marco, J. G. Fatou, T. N. Bowmer, R. C. Haddon, and S. V. Chichester-Hicks, *Macromolecules*, **24**, 3276 (1991).
16. L. Mandelkern, "Crystallization of Polymers", McGraw-Hill Co., New York, Chap. 8 (1964).
17. R. J. Ciora, Jr. and J. H. Magill, *Macromolecules*, **23**, 2350 (1990).
18. R. J. Ciora, Jr. and J. H. Magill, *Macromolecules*, **23**, 2359 (1990).
19. J. D. Hoffman, G. T. Davis, and J. I. Lauritzen, Jr., "Treatise on Solid State Chemistry", Vol.3 (N. B. Hannay, Ed.) Plenum Press, New York, Chap. 7, p. 568 (1976).