(1997年12月10日受付・1998年4月6日受理)

Poly(p-phenylene benzobisoxazole)の希薄溶液からの結晶化

岡山大学工学部 島村 薫・内田哲也
鈴木 信・張 春曉

Crystallization of poly(p-phenylene benzobis-oxazole) from dilute solution

Kaoru Shimamura, Tetsuya Uchida, Makoto Suzuki, and Chunxiao Zhang

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University, Tsushima, Okayama
700-8530, Japan

Abstract : PBZO's having average molecular length of 27, 49 and 128 nm were crystallized from dilute solution in conc. H_2SO_4 . At high crystallization temperature, the shorter PBZO ($L \sim 30\text{nm}$) formed lath shaped lamellar crystals. Electron diffraction indicated that the long axis of the lamella to be along the crystallographic b-axis forming 100 twins, and that the molecular chains was perpendicular to the lamella. High resolution electron micrograph showed that 100 lattice fringe had an orientation distribution and curved within one crystallite. Decrease in crystallization temperature and/or increase in the chain length changed the morphology essentially into flat fibrils. Branchings through repetitive twinning across $\{100\}$ and $\{2\bar{1}0\}$ planes lead to a square network. Vacancies in the fibrillar network were finally filled by post lamellar growth resuting in a mosaic structure, except with PBZO of the longest molecular chain. Oriented rigid cilia on the lamellar surface facilitated the growth rate of daughter crystals and regulated their orientation.

(Received 10 December, 1997 ; Accepted 6 April, 1998)

1. 緒 言

全芳香族剛直高分子 Poly (p-phenylene benzobis-oxazole) (PBZO), Poly (p-phenylene benzobisthiazole) (PBZT) 繊維は耐熱性を有する高弾性率、高強度繊維である。この高性能繊維は、液晶状態からの急激な相変化を経由して紡糸される。その構造はX線回折、電子顕微鏡により検討され、結晶乱れとして axial shift を含むことが報告されている[1,2]。

PBZTについてはより理想的な結晶作製を目的として、希薄溶液からの等温結晶化が行われ、いわゆる高分子単結晶が得られている[3,4]。その形態の最も特徴的な点は、棒状晶が数本～数10本平行に並んで筏状の1つのグループを作ることにある。分子鎖は棒に対して直角に配向し

ており、棒状晶両側から多くの分子鎖の cilia が突出し、剛直なために cilia もまた配向し、隣接して成長する娘結晶の成長を助長しているためである。電子線回折、格子像観察によれば、このようにゆっくりとした理想的な結晶化でも axial shift を取り除くことはできないことがわっている。これら PBZT の結晶成長、結晶構造の特徴が他の剛直高分子においても当てはまるか否かを確かめることが必要である。本研究では化学構造の類似した PBZO を採り上げ、それを希薄溶液からの結晶化を行い、その形態、構造を明らかにすることを目的とした。PBZO 繊維の X 線回折より、結晶単位胞として、単斜晶系、 $a=0.560\text{nm}$ 、 $b=0.354\text{nm}$ 、 $c=1.205\text{nm}$ (分子鎖軸方向)、 $\gamma=101.2^\circ$ が報告されている[5]。

2 実 験

2.1 合成

PBZOの合成は、J.F. Wolfeらの合成法[6]を参考にして行った。polyphosphoric acid中に4,6-diamino-1,3 benzenediol dihydrochlorideを加え、減圧下で徐々に100°Cまで昇温し脱塩化水素を行った。この溶液にterephthalic acidを加えアルゴン流下で徐々に200°Cまで昇温することによりPBZOを合成した。

2.2 結晶化試料

分子鎖長(L)の異なる3種類のPBZOを用いた(表1)。メタンスルホン酸中に溶解させたPBZO溶液を作製し、窒素気流中30°Cでオストワルド型粘度計を用いて粘度を測定し、極限粘度 $[\eta]$ よりBerryらの式を用いて平均分子量Mwを求めた[7]。

Table 1 Intrinsic Viscosity $[\eta]$, Molecular Weight Mw and Molecular length L of Samples.

Sample	$[\eta]$ (dL/g)	Mw	L (nm)
PBZO-1	1.3	5100	27
PBZO-2	3.8	9400	49
PBZO-3	28.0	28000	145

2.3 結晶化

結晶化溶媒には濃硫酸(86.5~97.0wt%)を用い、ポリマー濃度0.02~0.1wt%で完全に溶解させた後、所定の温度で48時間等温結晶化を行った。急冷結晶化はPBZO溶液を氷水中で冷却することにより行った。

2.4 結晶形態および格子像の観察

形態観察のために十分に水洗した結晶化物をカーボン膜を張ったグリッド上にのせ、Pt-Pdでシャドウイングを行った。格子像の観察のためには、マイクログリッドに十分に金蒸着した後、試料をのせ、チャージアップ防止のためごく少量カーボンを蒸着した。電子顕微鏡は日本電子製・JEM-2000EX II (加速電圧200kV)、JEM-100C (加速電圧100kV)を用いた。

3. 結果および考察

3.1 急冷結晶化物の形態および構造

PBZOの急冷結晶化物の形態はフィブリル状であり、厚さ、巾とも分子量に関係なくほぼ一定であった。制限視野電子線回折(SAED)では繊維図形が得られ、hk0反射に相当する回折がフィブリルに対して直角な方向に、00 ℓ 反射に相当する回折がフィブリルに沿った方向に観察された。このことからフィブリル状結晶内では分子鎖はフィブリルの長さ方向に沿って配向していることが分かっ

た。

3.2 等温結晶化物の形態および構造

3.2.1 短い分子鎖長PBZOの高温での結晶化

PBZO-1を110°Cで48時間等温結晶化した試料の透過型電子顕微鏡写真、およびそのSAEDを図1に示す(結晶化溶媒86.5wt% H₂SO₄)。一見、2種類の形態が存在するように見える。図中Aの形状は棒状晶で、SAEDには010反射、および00 ℓ 反射が観察され、結晶b軸が棒状晶の長さ方向に、分子鎖は棒状晶の長さ方向に直角に配向していることが分かる。一方Bは長方形の板状晶である。図1cと、Fratiniらにより提案されている[5]PBZOの格子定数を用いて得られた双晶逆格子(図2)の比較から、この板状結晶は100双晶であり、分子鎖は板面に対して垂直に配向していることが分かる。しかしこの板状双晶もSAEDの100反射はアーク状であり、格子像での100面の湾曲に見られるように(図3)、板状晶内の面には配向分布があることが

Fig. 1 (a)Electron micrograph of PBZO-1 crystallized isothermally at 110°C for 48h. (86.5wt% H₂SO₄, polym. conc. 0.02wt%) (b)Electron diffraction from the region in A. (c)Electron diffraction from the region in B.

Fig. 2 Reciprocal lattice of PBZO [100] twin crystal.

Fig. 3 High resolution electron micrograph of PBZO crystal.

わかる。剛直高分子結晶を分子鎖に直角な方向から観察した結晶面(h0l)でこの特徴は観察されているが[3], 分子鎖に沿って見た場合にも, このような乱れが多数導入されていることがわかる。Pt-Pdでシャドウイングした影の長さから, 得られた板状晶Bの厚みは約30nmであった。これは棒状晶Aの巾にほぼ一致し, また固有粘度から求めた平均分子鎖長L(27nm)にほぼ等しい。すなわち図1のAとBは, 同一の結晶を異なる結晶方位から観察していることになる。板状晶B内における電顕像コントラストの揺らぎは棒状晶Aにおける縁に沿った凸凹に対応し, これらは分子鎖長の分布を直接観察していることに相当する。

3.2.2 PBZO分子鎖長の増大と結晶化温度の低下による結晶形態

同じPBZO-1を結晶化温度を下げて等温結晶化すると

(86°C, 97.0wt% H₂SO₄), 板状晶は全体として正方形に近い形状に変化するが, 多数積層して厚くなっており透過型電顕での観察は困難となる(図4)。この多積層化は, 結晶化温度の低下とともに顕著となるが, 反対に分子量の増大とともに生じ難くなる。そこで平均分子鎖長の長いPBZO-2を用い, 94°C (94wt% H₂SO₄)で結晶化を行った。一辺の長さが約800nmの正方形形状のほぼ単層の板状晶が得られる(図5)。その表面を注意深く観察すると約85°, 95°で交叉した成長痕跡のスジが観察される。この特徴は平均分子鎖長の長い, 約150nmのPBZO-3でより明瞭に観察され, 分枝したフィブリン状晶が網目状に発達し, 隙間を多く残しながら全体としてほぼ正方形となる(図6)。

Fig. 4 Electron micrograph of PBZO-1 crystallized isothermally at 86°C for 48h.

A : Square shaped lamellae are stacked.

B : Side view of A.

(94wt% H₂SO₄, polym. conc. 0.1wt%)

Fig. 5 Electron micrograph of PBZO-2 crystallized isothermally at 94°C for 48h.

(94wt% H₂SO₄, polym. conc. 0.1wt%)

本研究で行った等温結晶化では、PBZO結晶は最大成長方向をb軸方向として成長した100双晶である。結晶化温度の低下とともに85°, 95°で分枝成長する。これら分枝はある特定の結晶面を介した双晶化によるが、試行錯誤の解析の結果、 $2\bar{1}0$ 面を双晶面とした分枝を考慮すると85°, 95°の角度を充分満足させるし(図7), またFratiniらにより提案されている単位胞中でのフェニレン環、ベンゾチアゾール環の配位とも矛盾しないことがわかった。この各分

Fig. 6 Electron micrograph of PBZO-3 crystallized isothermally at 94°C for 48h. (94wt% H_2SO_4 , polym. conc. 0.1wt%)

Fig. 7 Schematic illustration of PBZO crystal growth through $[100]$ and $[2\bar{1}0]$ twinings.

枝化に対応する逆格子点の分布は次の機構による。図2に示した100双晶結晶のそれぞれに $2\bar{1}0$ 双晶による娘結晶が発生し、その娘結晶も100双晶として成長する。その結果として各分枝毎に時計方向、あるいは反時計方向にそれぞれ85°, 95°回転させて重ね合わせた回折図を与える(図8)。全体として多くの逆格子点は近接する。組織の発達によるフィブリル状晶の配向分布の広がりとともに、回折パターンはリング状になるが、多くの場合辺縁部にいくにしたがい結晶は薄層化し、グリッド上では板状晶が傾斜するためアーク状の回折パターンが観察される(図5)。b軸方向に成長したフィブリル骨格から引きつづきa軸方向に成長しフィブリル状晶間を埋めるが、この過程で近傍のフィブリル状晶から成長し空間を埋めた結晶間の結晶軸方向は一致しない。すなわち結晶全体としてはモザイク化することになる。

Fig. 8 Superposition of reciprocal lattice of PBZO fibrillar crystals of Fig.7

板状晶(母結晶)上で成長する娘結晶をみると、成長の進行程度に関わらず母結晶と同じ向きの結晶方位で積層していることがわかる(図5)。また多層に重なった板状晶の形態を横から観察すると、後から成長が始まったと考えられる娘結晶の成長が母結晶の成長と同程度に進んでいる(図4)。さらに、高分子量のPBZO-3では母結晶上に数層もの娘結晶が重なっているにも関わらず隙間は残っている。これらのことは、突出した配向ciliaを利用して娘結晶の成長が起こり、その結晶方位は母結晶に規定され、その成長は母結晶以上に進みにくいことを示している。このようにPBZTにみられたciliaを利用した特徴的な