側鎖にバルキーな置換基を有する芳香族 コポリエステルのアニール挙動[†]

深田 亮彦^{*} 稲部 勝幸^{**}

Annealing Behavior of Aromatic Copolyester with Bulky Side Group

by

Akihiko FUKADA^{*} and Katsuyuki INABE^{**}

Differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction and probe microscopy were used to study the annealing behavior of an aromatic copolyester with bulky side group. A transition from one crystalline state to another was observed in the thermal analyses. However, no transition was found in the X-ray diffraction patterns. The phenomenon was explained by the model based on the molecular structure. The material used in this study has a cylindrical projection due to the conformational freedom in a repeat unit which contains phenylene groups and a couple of ester linkages. Such molecules are likely to aggregate in the manner of the closed packing and generate conformationally disordered crystals. The thermal treatment promotes the molecular segments to settle in the most stable conformation which is free of steric hindrance, and hence the shrinkage of the unit cell takes place. The diameter of the crystal is as small as 10-20 nm. The morphological change due to the thermal treatment was observed as the generation of constricted part in the cylindrical crystals.

Key words : Aromatic copolyester, Annealing behavior, Liquid crystal, Thermotropic, Morphology

1 緒 言

剛直な分子骨格を主鎖に持つサーモトロピック液晶ポリマーは熔融時の良好な流動性に加えて、得られる成形品が高強度、低クリープ性や高耐熱性等の優れた性能を発揮するため、新しい成形材料として多くの注目を集めている。これら剛直骨格を持つ液晶ポリマーのうち、いくつかのものは固体の状態で結晶性を有する。

一般的に半結晶性ポリマーの機械的強度は、その結晶化度によって大きく変化するため、熱可塑性樹脂の成形工程におけるバルク結晶化挙動を把握し、またコントロールすることは物性の安定した成形品を製造する上でのキーテクノロジーとなる。

1950年代のポリマーの単結晶の発見以来、フレキシブル骨格のポリマーにおける結晶化および融解挙動の研究が盛んに行われ、その理論的解析も現在までかなりの成功をおさめている¹⁾。しかし、剛直骨格のポリマーの結晶化メカニズムの解明に関する報告は実験の困難性ゆえにフレキシブルポリマーほど多くなく、特に剛直骨格を主鎖に持つサーモトロピック液晶ポリマーの結晶化挙動に関する報告はごくわずかである^{2),3)}。

著者らは比較的結晶化度が高く、隣接おりたたみ鎖(adjacent reentry folding)を形成することが不可能であると考えられる剛直骨格を主鎖に有する液晶性ポリマーを用いて結晶化キネティクスの解析を行い、ネマティック相から結晶相への相転移時の高次構造に関する新しいモデルを提案した⁴⁾⁻¹⁰⁾。

本研究ではモノマー配列の規則性が比較的高い剛直骨格を主鎖に持っているため結晶化度は高いが、側鎖にバルキーな置換基を有することにより分子鎖方向の運動を起こしにくいと考えられる液晶性コポリエステルを用いて、熱処理による結晶状態の変化を熱量分析、X線回折、プローブ顕微鏡を用いて検討した。

2 実 験

2・1 用いた材料

試料として用いた液晶ポリマーは85:15:100のモル比率のフェニルヒドロキノン、ヒドロキノン、テレフタル酸から成り、文献¹³⁾に示されるような方法で合成された。得られたポリマーの分子量の同定は従来よく用いられる方法(ゲル浸透クロマトグラフや希薄溶液粘度)では困難であるが、熔融粘度値の比較より約1~2万程度であると推定される。また、得られた材料は吸湿性を持つため、実験前に150°Cの真空乾燥器内で48時間乾燥した。

2・2 サンプルの作成

フィルムサンプルは360°Cに調温されたホットプレート上でポリマーを熔融し、二枚のガラス板で挟んでプレスすることにより作成した。ファイバーサンプルはポリマーを340°Cに調温したインストロン社製キャピラリー粘度計内で熔融して押出し、それを巻き取り速度400m/分で熔融紡糸した。得られたファイバーの平均直径は約40μmであった。

2・3 熱量分析

[†] 原稿受理 平成7年4月13日 Received Apr. 13, 1995

^{*} 学生会員 金沢大学大学院 〒920 金沢市小立野, Graduate Student, Kanazawa Univ., Kodatsuno, Kanazawa, 920

^{**} 金沢大学工学部共通講座 〒920 金沢市小立野, Mat. Sci. Lab., Faculty of Eng., Kanazawa Univ., Kodatsuno, Kanazawa, 920

結晶化したサンプルの融解挙動は Perkin Elmer 社製の示差走査熱量測定 (DSC) 装置 DSC-7 を用いて調べた。測定前には必ず標準サンプルであるインジウム (融点 156.60°C) と鉛 (融点 327.47°C) を用いて温度補正を行った。測定は N_2 ガス雰囲気中で行い、またアニールも DSC 内で行った。

2・4 X線回折

理化学電機社製 X 線ディフラクトメーターを用いて $\text{CuK}\alpha$ 線による X 線回折パターンを得た。また、高温セル (PCT-10C) を設置することによって高温でサンプルをアニールしながら X 線回折を行った。

2・5 モルフォロジー観察

フィルムサンプルとファイバーサンプルについてプローブ顕微鏡 (デジタルインスツルメンツ社製 Nano Probe III) によるモルフォロジー観察を行った。探針はエッチドシリコンでコーン角 20° , $10\mu\text{m}$ 長 (アスペクト比 3.17) 曲率半径約 10 nm のものを用いてダッピングモードで測定を行ったが、最も倍率の高い測定ではシリコンナイトライトの探針を用いてコンタクトモードで測定を行った。

なお、ファイバーサンプルに関しては、一本のファイバーをエポキシ樹脂で包埋し、ミクロトームによってファイバーを分子鎖方向とそれに垂直な方向にスライスして、その表面を観察した。

3 結果と考察

3・1 アニールしたサンプルの熱量分析

Fig. 1 は 250°C で図中に示した時間アニールしたペレット状サンプルの DSC による昇温曲線を示す。サンプルは所定時間のアニール処理終了後、室温まで急冷し、再度 25°C から 350°C まで $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温して、その融解挙動を調べた。まず、アニールなしのサンプルは 320°C 付近にピークを持つブロードな融解曲線を示した。次に、これをアニールすると 320°C 付近のピークよりも低温側に別のピークが発生し、アニール時間が増すにつれて、この低温側のピークは強度を増加させながら高温側へシフトしていくことが分かる。一方、高温側のピーク位置はアニール時間によって変化しないが、そのピーク強度は低温側ピークの強度増加に伴って徐々に低下していく。

これらアニール処理有無のサンプルを DSC の昇温速度と同条件でホットプレート上で昇温し、その融解挙動を偏光顕微鏡で観察したが、液晶体特有の組織に変化が起こる様子は見られず、 320°C 付近での融解挙動のみが観察された。また、 370°C 以上ではアイソトロピック相となるが、ほぼ同時に材料の分解が起こった。従って、これら DSC 曲線で観測された一次転移は液晶構造の変化またはアイソトロピック相への転移ではない。

Fig. 2 はアニール時間による低温側、高温側ピークの融解熱および全体の融解熱の変化を示す。融解熱は融解曲線とベースラインで囲まれた面積で表されるが、時間の経過に伴って低温側ピーク面積は増加、高温側ピーク面積は減少の傾向を示し、全体の面積はほとんど変化し

Fig. 1. Melting curves of pellet samples annealed at 250°C for the times indicated. Heating rate $20^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, Temperature range $25\sim 350^{\circ}\text{C}$.

ない。フレキシブル骨格の半結晶性ポリマーの場合、このような現象は高温側に融点を持つ結晶相と低温側に融点を持つ別の構造の結晶相の存在を示唆する。

Fig. 3 はファイバー状サンプルのアニール時間による DSC 昇温曲線の変化を示す。実験条件は全て Fig. 1 の場合と同様であるが、分子配向がランダムであるペレットサンプルと一軸延伸であるファイバーサンプルの各々の昇温曲線を比較すると、高温側のブロードなピークの形はサンプル形状に関わらずほぼ同等であるのに対し、アニールによって発生する低温側のピークはペレットサンプルの場合よりファイバーサンプルの場合の方がシャープである。このことより高温側の融点を持つ結晶は分子配向にあまり影響されないやや自由度の大きい結晶であるのに対して、低温側の融点を持つ結晶は分子配向に影響を受けるより結晶性の高いものであると推察される。

Fig. 4 はファイバーサンプルに関する各ピークの融解熱とアニール時間のプロットであるが、これも前述の Fig. 2 の場合と同様、全体の融解熱は大きく変化せず、高温側ピークから低温側ピークへの相転移らしき時間的

Fig. 2. Relation between heat of fusion and annealing time for pellet samples annealed at 250°C .

変化が観測された。

次に、種々の温度で1時間ペレットサンプルをアニールしたものの融解曲線をFig. 5に示す。300°Cを超えるアニールでは低温側ピークと合流し、更に330°C以上の融点を持つ結晶へと成長していく。しかし315°C 1時間のアニールでは、この結晶も安定に存在できずアニール中に溶融してしまう。

3・2 アニールしたサンプルのX線回折

Fig. 6にファイバーサンプルのアニール時間によるX線回折パターンの変化を示す。アニールなしの回折パターンがややブロードであるのに対し250°Cでアニールしたサンプルは各々のピークがシャープになる傾向が見られるが、アニールによる回折パターンの変化は見られない。従って、前述のDSC曲線の結果と合わせて判断すると、融解挙動は異なるが、結晶構造が同一である第二の結晶が250°Cのアニールによって生成していることがわかる。結晶全体の融解熱がアニール前後で変化していないことから、アニール前のサンプルにあらかじめ存在している非常に散漫な融解挙動を示す分子の凝集体(準結晶)がアニール処理によって徐々に、より規則性

の高い結晶へと変化していくと考えられる。

次にX線回折装置内に高温セルを設置し、そこにフィルム状サンプルを入れて250°Cでアニールしながら所定時間ごとにその回折パターンを観測した。これにより、測定ごとにサンプルをX線回折装置から出し入れする必要がなく、毎回正確にサンプル中の同じスポットにX線を照射できる。このようにしてブラッグ角20°付近に現れる最大強度のピーク位置をアニール時間ごとに追跡していったところ、Fig. 7に示すようにアニール時間の増加に伴ってピーク位置がわずかに広角側へシフトすることが分かった。すなわち結晶の単位胞がわずかに収縮していることが分かる。この最大強度のピークは(310)面に対応し、この面間隔は250°Cで10時間アニールすることによって約0.007 nm収縮している。高分子の結晶の場合、単位胞を成す三辺の内の一辺は共有結合で連結された高分子鎖であるため収縮は隣接分子との凝集によるものである。

本研究で用いたコポリエステルの場合、2つのエステル結合を介してベンゼン環がパラ位で連結された非常に直線性の高い分子骨格であるため、分子の部分的な回転

Fig. 3. Melting curves of fiber samples annealed at 250°C for the times indicated. Heating rate 20°C/min., Temperature range 25~350°C.

Fig. 4. Relation between heat of fusion and annealing time for fiber samples annealed at 250°C.

Fig. 5. Melting curves of pellet samples annealed for an hour at the temperatures indicated. Heating rate 20°C/min., Temperature range 25~350°C.

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of fiber samples annealed at 250°C for the times indicated.

運動がおりやすい。また、分子自体剛直であるため、屈曲したようなコンフォメーションは取りにくく、シリンダーのような形状を有していると考えられる。このような形状の分子が最密充填することによって規則的に配列し、分子の極部的なコンフォメーションには自由度があるが単位胞を形成するような結晶状態 (conformationally disordered crystal) を取ると考えられる。Fig. 6 に元す X 線回折パターンはこれを支持している。このような結晶はシリンダー状分子の最密充填で形成されているため高融点を示すが、バルキーな側鎖によって凝集状態の規則性が部分的にみだされているためにブロードな融解挙動を示す (Fig. 1, Fig. 3 の non-annealing 曲線)。アニール処理は側鎖が連結する分子セグメントが隣接分子との立体障害の最も少ないコンフォメーションを取ろうとするプロセスを促進し、そのプロセスの進行によって、より完成度の高い結晶状態へと転移していくと考えられる。最も立体障害の少ないコンフォメーションを取った分子セグメントは、より隣接分子と凝集しようとするが、まだ安定なコンフォメーションを取っていない部分 (シリンダー状の部分) によって位置的な制約を受ける。この安定なコンフォメーションを取った結晶が多くなるにつれて分子の凝集がおりやすくなり、X 線回折のピーク位置のシフトが生じたと考えられる (Fig. 7)。また、DSC の昇温曲線で見られた低温側の融解ピークは、より安定なコンフォメーションを取っている分子セグメントがシリンダー状の分子セグメントによって位置的制約を受けて十分凝集するに至らないために生じたと考えられる。

3・3 モルフォロジー観察

Fig. 8 にはアニール処理なしのフィルムサンプルの表面のプロブ顕微鏡写真を示す。直径 40~60 nm 程度の粒子状の凹凸が多く見られたが、このモルフォロジーはアニール処理によって変化することはなかった。これは偏光顕微鏡でよく観測される液晶性物質特有のミクロドメイン構造の大きさとよく一致しており、結晶のサイズとは無関係である。アニール処理によって促進されると考えられるシリンダー状分子の最密充填化は、このミ

Fig. 7. Shift of peak position at ca. 20° of the Bragg angle as a function of annealing time.

クロドメインより更にミクロな領域で進行していると考えられる。

Fig. 9 はアニール処理前後のファイバーサンプルを分子鎖方向および垂直方向にスライスした表面をプローブ顕微鏡で観察したものである。分子鎖方向にスライスしたアニール処理の有無のサンプル表面 Fig. 9 (a), (b) を比較すると、アニール処理を施したサンプルの場合、幅 10~20 nm 程度の帯状の凹凸がファイバーの延伸方向に見られ、その帯状の凹凸にはくびれが多く観察される。C-C, C=C の結合距離が各々 0.153 nm, 0.133 nm であることより、分子構造から推定されるシリンダー状分子の直径は側鎖のフェニル基まで含んでも 1 nm 以下であり、観察された帯状の凹凸の幅の 10 分の 1 程度である。また、実体顕微鏡によってミクロトームによる表面の傷がいくつか観測されたが、これはかなり大きな間隔で不規則に入っており、プローブ顕微鏡によって観測された帯状の凹凸とは容易に区別できる。これらのことより、この帯状の凹凸は 10 から数十個程度のシリンダー状分子の凝集体に起因していると考えられる。更に、結合角、結合距離と重合度からの大まかな計算によると 1 分子鎖長は 40~80 nm 程度であり、Fig. 9 (b) で見られるくびれ部分間の距離よりもやや長い。シリンダー状分子の凝集体が隣接分子との立体障害を排除して、より接近するためには位置的制約の少ない分子末端が最も凝集しやすいと考えられ、長さ的にもほぼ合致することから、このくびれ部分は分子末端からコンフォメーション的に安定位置に定着していった分子セグメントに対応していると推察される。

一方、分子鎖と垂直方向にスライスしたアニール処理有無のサンプル表面 Fig. 9 (c), (d) を比較すると、アニール処理のサンプル表面に直径 10~20 nm の凹凸が多く見られる。この原因は不明であるが、アニールによっ

Fig. 8. Photograph by probe microscopy for non-annealed film sample.

て凹凸の数が減少すること、凹凸の直径がおよそ Fig. 9 (a) と (b) で見られた帯状の凹凸の幅と一致することより、アニール処理によって結晶の厚化プロセスが進行して結晶の分子鎖方向のサイズが1分子鎖長に近くなり、マイクロトームでスライスした際に引き抜かれる分子または分子束の数が減少するためと推測される。このように剛直骨格を持つ液晶ポリマーの結晶は直径 20 nm 以下のシリンダー内に納まるような非常に小さな凝集体であり、更にその小さな凝集体内部で結晶相から結晶相への相転移が進行すると考えられる。

4 結 言

剛直骨格を主鎖とし、側鎖にバルキーな置換基を有するサーモトロピック液晶コポリエステルのアニール挙動

を DSC, X 線回折およびプローブ顕微鏡にて解析した。熱量分析による結晶の融解挙動を調べたところ熔融状態からの急冷サンプルの場合、320°C 付近にブロードな融解ピークが見られたが、アニール処理を施したサンプルでは 320°C よりも低温側に別の融解ピークが発生した。アニール時間の増加に対し、高温側のピークは位置を変えずに強度が減少していき、低温側のピーク位置、強度ともに増加の傾向を示したが、X 線回折による結晶構造の変化はなかった。この現象は急冷過程によってまず、コンフォメーション的に自由度を持つシリンダー状分子の凝集体のような結晶が生成され、これにアニール処理を施すことによってバルキーな側鎖による隣接分子との立体障害が少ない結晶へ転移する事に起因すると考えら

(a) Non-annealed, parallel to fiber axis.

(b) Annealed at 250°C for 8 hrs, parallel to fiber axis.

(c) Non-annealed, perpendicular to fiber axis.

(d) Annealed at 250°C for 8 hrs, perpendicular to fiber axis.

Fig. 9. Photographs by probe microscopy for annealed and non-annealed fiber samples.

れる。また、アニールによるモルフォロジー変化は 40~60 nm 径のミクロドメインの領域では観測されず、結晶化はこれより小さな領域で起こっていると考えられる。分子配向を一定にしたファイバーサンプルの分子鎖方向の表面状態を観測したところ、10~20 nm 径のくびれた円筒状結晶がアニールしたサンプルでより多く見られ、この結晶のモルフォロジー変化が非常にミクロな領域で生じていることが分かった。

参 考 文 献

- 1) P. J. Phillips, "Crystallization in polymers", p. 301 (1993) Klumer, The Netherlands.
- 2) J. D. Hoffman, G. T. Davis and J. I. Lauritzen Jr., "Treatise of solid state chemistry", **3**, p. 497 (1976) Plenum Press.
- 3) P. J. Phillips, Rep. Prog. Phys., **53**, 549 (1990).
- 4) J. E. Sauer, H. J. Zimmerman and J. H. Wendorff, Colloid Polym. Sci., **265**, 210 (1987).
- 5) S. Z. D. Cheng, Macromolecules, **21**, 2475 (1988).
- 6) S. Z. D. Cheng, J. J. Janimak, A. Zhang and Z. Zhou, Macromolecules, **22**, 4240 (1989).
- 7) S. Z. D. Cheng, A. Zhang, R. L. Johnson, Z. Wu and H. H. Wu, Macromolecules, **23**, 1196 (1990).
- 8) S. Z. D. Cheng, R. L. Johnson, Z. Wu and H. H. Wu, Macromolecules, **24**, 150 (1991).
- 9) R. L. Johnson and S. Z. D. Cheng, Macromolecules, **26**, 94 (1993).
- 10) D. Danielli and L. L. Chapoy, Macromolecules, **26**, 385 (1993).
- 11) P. J. Phillips and A. Fukada, Proc. of ANTEC '92, 2232 (1992).
- 12) A. Fukada and P. J. Phillips, J. Polym. Sci. (in press).
- 13) U. S. Patent, 4487916.
- 14) D. W. Noid, B. G. Sumpter and B. Wunderlich, Macromolecules, **23**, 664 (1990).
- 15) K. J. Miller, H. B. Hollinger, J. Grebowics and B. Wunderlich, Macromolecules, **23**, 3855 (1990).
- 16) D. W. Noid, B. G. Sumpter and B. Wunderlich, Macromolecules, **24**, 4148 (1991).

書 評

"Characterization of Organic Thin Film"

A. Ulmann (編)

(1995年, Butterworth-Heinemann 発行, B 5 判, 276ページ, US\$ 59.95)

有機薄膜に関する研究は、今日の新しい分析機器の発展にともない、薄膜の分子レベルの構造情報や性質を明らかにしてきた。本書は、Materials Characterization の事典シリーズの1つとして、発行され、二部構成で有機薄膜の作製法やいろいろな分析法による有機薄膜の評価法の基礎と応用例を19人のそれぞれの専門家が1項目11~28ページの範囲で大変簡潔に述べたものである。

第一部は、ラングミュアブロッジェット膜(LB膜)の作製法の概要および用いられる有機化合物の種類やLB膜の特性と金属基板表面やシリコン半導体表面上に成膜された脂肪族チオレートや有機シリコン誘導体の自己集合単分子膜作製方法の基礎および単分子膜の特性が簡単にまとめられている。第二部では、いろいろな有機薄膜の分析評価方法および有機薄膜の表面の性質がまとめられている。

たとえば、分光偏光解析法の概要と基礎理論、フーリエ変換赤外分光光度計の反射および透過法による有機薄膜の評価の基礎と概要、ラマン分光法による自己集合単分子膜の代表的な測定評価の例、表面電位の理論、測定方法と有機薄膜の表面電位、光電子分光分析(ESCA)によるポリマーフィルムや自己集合単分子膜のtake-off 角度依存性、有機薄膜の構造に関するX線回析による評価法、ぬれの基礎理論などの一般的な分析方法や基礎理論から、有機薄膜に応用される高分解能電子エネルギー損失分光法、二次イオン質量分析法(SIMS)によるLB膜や自己集合単分子膜成分の定性分析、第二高調波発生を利用した薄膜中の有機分子の配向についての測定や計算方法などの最近のトピックスまで幅広く、有機薄膜の評価法と性質が紹介されている。さらに、付録として各種測定機器の一般的な性能および価格が各1ページずつにまとめられている。

以上のように、本書は有機薄膜の成膜法や技術評価のための入門書として、その基礎から実際の分析例まで含んでおり、また、最近の論文も多数引用されているので、内容が豊富で有機薄膜研究にたずさわる研究者にとって必須の書といえる。

(大阪府立大学工学部 中澄 博行)