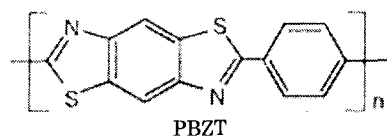


芳香族剛直高分子の単結晶と繊維

(岡山大学 自然科学研究科) 島村 薫

1950年代のポリエチレン単結晶の発見¹⁾は「高分子鎖は折れ曲がり(fold)ながら結晶化する」という概念確立の端緒となった。その後、多くの実験、観察が行われ、それらの結果を基に高分子の結晶化理論の構築が試みられてきた²⁾。この結晶化には未解明の点が多く残されたままではあるが、それなりに高分子本来の機能、性能を効率よく引き出すことに貢献してきた。この間、foldできない剛直な高分子が合成され、多くの高性能材料が製造されるようになった³⁾。現在、実用に供されている結晶性の剛直高分子としてポリパラフェニレンテレフタルアミド(Kevlar)、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール(PBZO)、ポリパラフェニレンベンゾビスチアゾール(PBZT)がよく知られている。ここでは、水素結合のような強い分子鎖間相互作用を及ぼさない剛直な高分子として、主としてPBZTをとりあげ、その(単)結晶、結晶化、および繊維の特徴を簡単に紹介する。



Crystal Unit Cell⁴⁾ monoclinic,
a=1.18nm b=0.354nm c=1.25nm $\gamma=94^\circ$

剛直高分子は折れ曲がることができないため、通常の有機溶媒には溶解せず、2, 3の強酸や塩に溶解する。その溶解温度 T_d は、酸(塩)の濃度、PBZTの濃度に関係しているが、剛直高分子で特徴的なことは、 T_d が分子鎖長に大きく依存することである。結晶化(結晶化温度; T_c)はこの T_d 以下で行うが、その温度差(過冷却度 $\Delta T=T_d-T_c$)は結晶形態を大きく支配する。PBZT/濃硫酸系では ΔT が小さい温度での結晶化を行うと板状結晶となり、 ΔT が大きくなると棒状晶、 ΔT が非常に大きい場合(急冷)にはフィブリルになる。

ポリパラフェニレンベンゾビスチアゾールの結晶化

(a) フィブリル状結晶

PBZTの0.1wt%溶液を急冷すると、扁平なフィブリル状結晶が得られる(Fig.1a)。分子鎖はフィブリルに平行に配向し、結晶a軸方向はフィブリルに直角で扁平な面内にある。この急冷結晶化物を結晶化溶媒中、 T_d より数 $^\circ\text{C}$ 下で熱処理すると、いわゆるシシカバブ状(shish kebab)の形態へ変化する(Fig.1b)⁵⁻⁷⁾。カバブの厚さは平均分子鎖長とともに大きくなる。

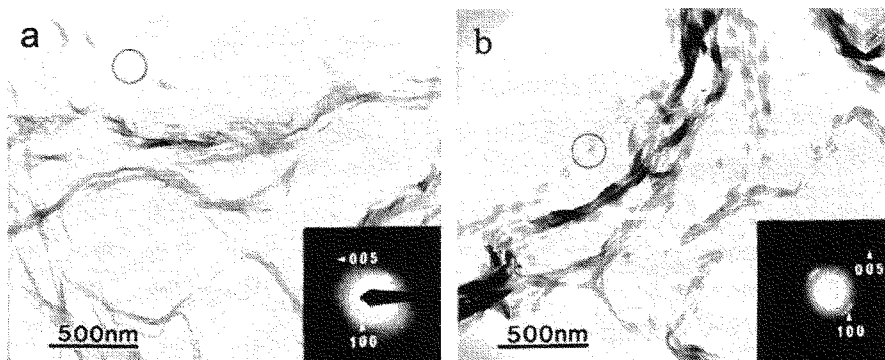


Fig.1 PBZT fibrils quenched from 0.1 wt% solution in H_2SO_4 (conc.=93.2 wt%): (a) as quenched (b) subsequently heat treated at 93°C in conc. H_2SO_4

Single Crystals and Fibers of Rigid Aromatic Polymers, K. SHIMAMURA: Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-Naka, Okayama 700-8530. Tel. 086-251-8103 Fax. 086-251-8078. e-mail shimamur@cc.okayama-u.ac.jp

(b) 板状結晶

比較的低分子量のPBZT溶液を ΔT を小さくして等温結晶化を行うと、板状のいわゆる高分子単結晶が得られる(Fig.2)。この板状晶のTEMには、対角線上に背骨のような直線状部と板状晶全体に見られるコントラストの揺らぎがある。電子線回折、および結晶格子像から、分子鎖は板

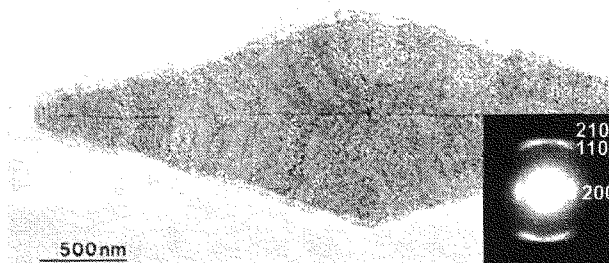


Fig.2 Electron micrograph of a lozenge PBZT lamellar crystal and its SAED

状晶内では垂直に配向していることが分かる。分子鎖が剛直であることを考えると、結晶内に収まりきれなかった分子鎖の一部分(末端)は板面に垂直に林立していることが推測される(分子鎖長分布が広いため)。しかし実際に原子間力顕微鏡(AFM)を用いてタッピング法でこの板状晶表面を観察すると、径約30~50 nmの丘陵状となり、孤立した分子鎖末端の姿は全く観察されなかった(Fig.3a)。それでは、個々の高分子鎖末端は検知できないのだろうか。通常のAFM測定法では、カンチレバー先端の探針と観察試料間に働く原子間力を一定に保つように、すなわちカンチレバーの変形を一定に保つように、試料支持台を上下(応答)させながら試料表面を走査し、その上下の変位量(z)と走査量(x,y)で像を作る。その時、探針と試料との相互作用(この場合は反発力)が小さいと、すなわちカンチレバー変形量が小さいと、試料台を制御するピエゾスキャナーの応答は非常に長い時間を要する。カンチレバーの先端にある探針は5 nmの曲率を持つSiでできている。一方、試料には径0.6 nmの1本の分子鎖が長さ5 nmで孤立しているとする。このような1本の分子鎖末端に探針が接触してもカンチレバーの変形(電圧)は微々たるものであり、試料台を上下するに十分な応答は得られない。実際には探針は数十本の分子鎖末端と接触し、押しつぶしながら応答を得像を形成している。したがってFig.3aは分子鎖末端の密度がある一定の値になる高さの起伏を像として描いたものに相当する。Fig.3bはカンチレバーに自由振動させながら、僅かな変形を直接取り出して記録したものである。この利点は振動数とともにS/N比を高めることができることである。タケノコが生えたような画が描かれているが、これは分子鎖と探針の形状をコンボリューションした結果

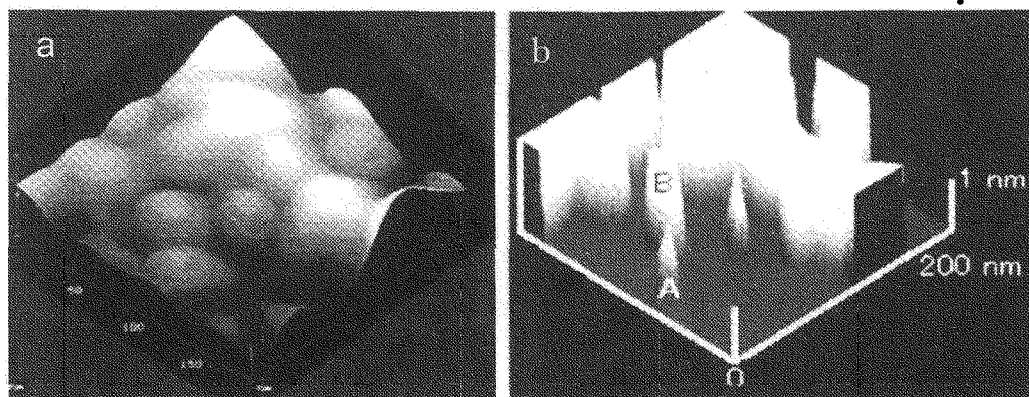
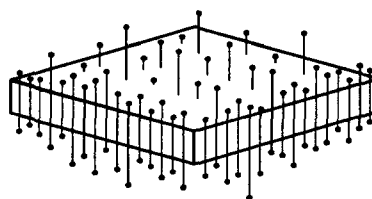


Fig.3 Scanning probe microscope height images of a PBZT lamellar crystal in bird's-eyes view taken (a) in the ordinary tapping mode, (b) in the direct RMS mode.

である。ここで意味があるのはタケノコの頂点のXYZ座標である。この像から明らかにPBZT板状晶には分子鎖末端が孤立して立っていることが判る。

(c) 棒状結晶

未分別のPBZT (平均分子鎖長: 120nm) を希薄溶液から等温結晶化させると、数本~数十本の棒状結晶が平行に並んで筏状の結晶群を形成する (Fig.4)。

この筏の中では、全ての棒状結晶の長さは等しく、両端はナイフで切り取ったように揃っている。電子線回折によると、棒状結晶の長さ方向が結晶 a 軸方向であり、分子鎖は棒状結晶に直角に配向しており、棒状晶間は長い分子鎖で繋がれている。

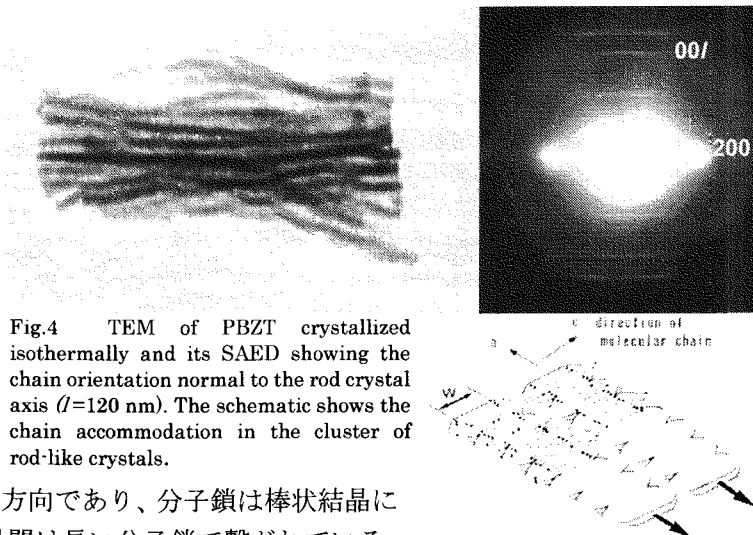


Fig.4 TEM of PBZT crystallized isothermally and its SAED showing the chain orientation normal to the rod crystal axis ($l=120$ nm). The schematic shows the chain accommodation in the cluster of rod-like crystals.

平均分子鎖長が 150nm 以上になると棒状結晶の結晶成長速度は非常に遅くなるとともに不規則に曲がり始める (Fig.5a)。

平均分子鎖長が 200nm 程度になると棒状結晶というよりもむしろシシカバブ的な外見となる (Fig.5b)。

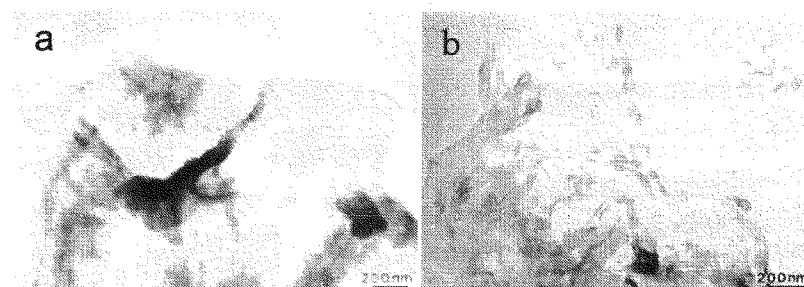


Fig.5 TEM's of PBZT crystallized isothermally. Morphology depends on the average molecular length l . (a) $l=170$ nm, (b) $l=200$ nm.

しかし分子鎖の配向など基本的には Fig.4 の”筏”と同様の構造を持つ。PBZT 分子鎖の持続長 (persistence length) が 120nm と報告されているが、この棒状晶の曲がりには PBZT 分子鎖の持続長と結晶成長速度に関係していると思われる。

Fig.6 に、粘度法で算出した分子鎖長を横軸に、TEM像の棒状晶の幅 (Fig.4 のW) を縦軸にプロットした (■: unfractionated)。分子鎖長が大きくなると棒状結晶の幅は平均分子鎖長よりかなり小さくなる^{6,7)}。このことは長い分子鎖の多くが2本あるいはそれ以上の棒状結晶を貫通していることを示している。分子量分別したPBZT (後述) を用いると棒状晶は結晶群を形成しない。この場合、分子鎖は1本の棒状晶を貫通するだけであり、棒状晶の幅は粘度法から求めた平均分子鎖長に一致する (Fig.6 ; fractionated ▲と●と◆)⁹⁾。これら

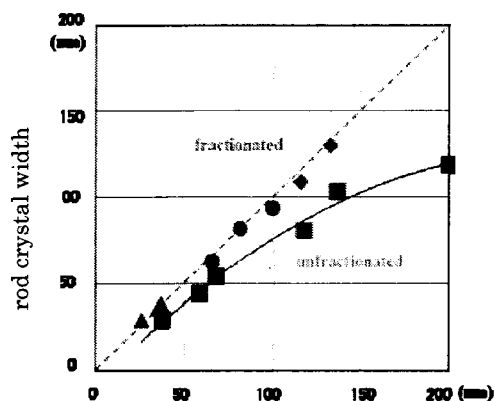


Fig.6 average molecular length (estimated from intrinsic viscosity)

の結果を基にして描いた未分別物の棒状結晶の構造モデルをFig.4に模式図で示す。

(d) 筏状結晶群の形成

Fig.8 は結晶成長過程にある棒状結晶群を急冷したもののTEM像である。先行して成長している棒状結晶の側面で娘結晶が成長している過程にある。急冷によりフィブリルが棒状結晶から直角に成長しているから、棒状結晶の側面には長い剛直な分子鎖のシッポが多数存在することを示唆している^{5,7}。またこの段階では棒状結晶の長さはまちまちで揃っていない。ところが、充分長い時間をかけて等温結晶化すると、Fig.4のように全ての棒状結晶は同じ長さになる。すなわち、娘結晶の成長速度は母結晶の成長速度に比べて非常に大きかったことになる。

結晶化の速度は、溶解状態と結晶状態間の自由エネルギー差と分子鎖が成長界面へ拡散する速度に支配される。ここでは拡散をとりあげ、上記の形態を「結晶成長速度は分子鎖の供給と離散のバランスによって決定される」とするZiabickiの考え方¹⁰に従って考察してみよう(Fig.9参照)。

g本の分子鎖が集まって形成した微結晶(以後、g本微結晶と呼ぶ)の濃度(数)を n_g とする。(g-1)本微結晶に1本の分子鎖が付着してg本微結晶になる時の付着係数を k_{g-1}^+ 、逆にg本微結晶から1本の分子鎖が離脱する時の離脱係数を k_g^- とすると成長速度Gは式(1)と表わせる。 n_1 は溶解している分子鎖の濃度(数)である。棒状結晶の結晶化では過冷却度が大きいから右辺第二項は無視できる。成長界面近くまで並進拡散してきた分子鎖は、成長面にある結晶分子鎖と同じ配向をとる必要がある。 Δ はその許される配向角度の範囲である。棒状分子の拡散係数は分子鎖長とともに急激に小さくなるのが拡散理論から予言されている¹¹。先頭をきって成長が進む棒状結晶(母結晶)がさらに成長するためには、(1)分子鎖が溶液(濃度 n_1)中から成長海面にやって来て(並進拡散係数 $\propto l^{-1}$)、(2)成長界面に適合した配向(Δ 内への配向)に変わる(回転拡散係数 $\propto l^{-3}$)ことが必要である。実際に測定した母結晶の成長速度(G_1)は分子量とともに小さくなり、特に回転拡散が結晶成長を支配していることが明らかにされている^{6,7}。

一方、母結晶の隣に生まれた娘結晶の成長を考えてみよう。PBZTは縮重合で合成されたため分子量分布は広い。長い剛直分子鎖は棒状結晶突出し(cilia)、棒状結晶に直角に配向した状態で存在する。すなわち娘結

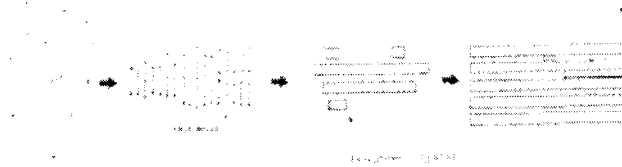


Fig.7 Crystallization mechanism of unfractionated rigid

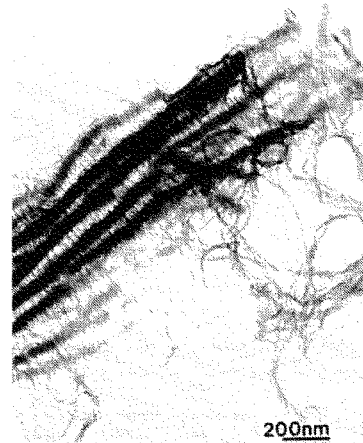


Fig.8 PBZT crystallized at 70 °C for 30 min, then quenched.

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{g-1 chains} \\ \downarrow \\ n_{g-1} \end{array} & + & \begin{array}{c} | \\ \downarrow \\ n_1 \end{array} \\
 & & \xrightleftharpoons[k_g^-]{k_{g-1}^+} \\
 & & \begin{array}{c} \text{g chains} \\ \downarrow \\ n_g \end{array}
 \end{array} \\
 \\
 G = k_{g-1}^+ n_{g-1} n_1 f(\Delta) - k_g^- n_g \quad (1) \\
 \\
 f(\Delta) = \begin{cases} n_2 \frac{\Delta}{4\pi} \\ n_1 \frac{\Delta}{4\pi} + n_1 - 1 \end{cases}
 \end{array}$$

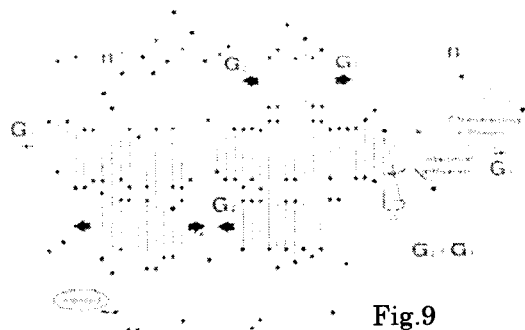


Fig.9

晶の成長に必要な分子鎖の供給と配向は部分的に終了していることになる。この（有効に働く）*cilia*の濃度を n_1' とすると、娘結晶の成長速度においては、 $f(\theta)$ は $n_1' + n_1 \Delta / 4\pi$ と置き換えられる。希薄溶液であるから $n_1' \gg n_1$ であり、また $\Delta \ll 4\pi$ であるから、この娘結晶の成長速度 G_2 は G_1 に比べて非常に大きくなり、母結晶の長さに短時間のうちに追いついてしまうことになる。

(e) 分子量分別されたPBZTの結晶形態⁹⁾

溶出溶剤としてメタンスルホン酸、カラム充填剤としてシリカゲルを使用して、PBZTの分子量分別を行った。Fig.10は平均分子鎖長が56nmの分別物を前と同様に希薄溶液から結晶化を行ったものである。この場合、高分子鎖は棒状晶に直角に配向しているが、*cilia*は短すぎるため娘結晶の成長に寄与できず結晶群を形成していない。ここでは個々の高分子鎖は棒状晶を一回貫通するだけである。Fig.10のAは高分子鎖が写真面内になるようにBは垂直になるように配置されて棒状晶である。棒状晶Aの幅は平均分子鎖長に相当し（Fig.6▲、●、◆）、ギザギザは分子鎖長の分布を直接眼で見ることになる。

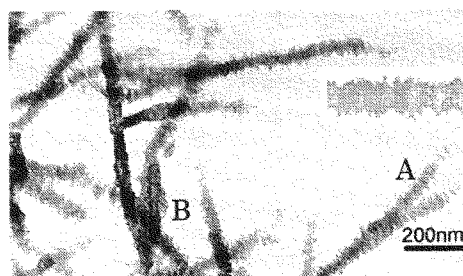


Fig.10 TEM of the fractionated PBZT

Fig.10のAは高分子鎖が写真面内になるようにBは垂直になるように配置されて棒状晶である。棒状晶Aの幅は平均分子鎖長に相当し（Fig.6▲、●、◆）、ギザギザは分子鎖長の分布を直接眼で見ることになる。

(f) PBZT結晶中での分子鎖凝集状態⁵⁾

70°Cで等温結晶化したPBZT棒状結晶では0.59nmの格子像（200面）は非常に広い範囲にわたって明確に現れるが、より大きな周期の1.2nm格子像（繊維周期：001面）は観

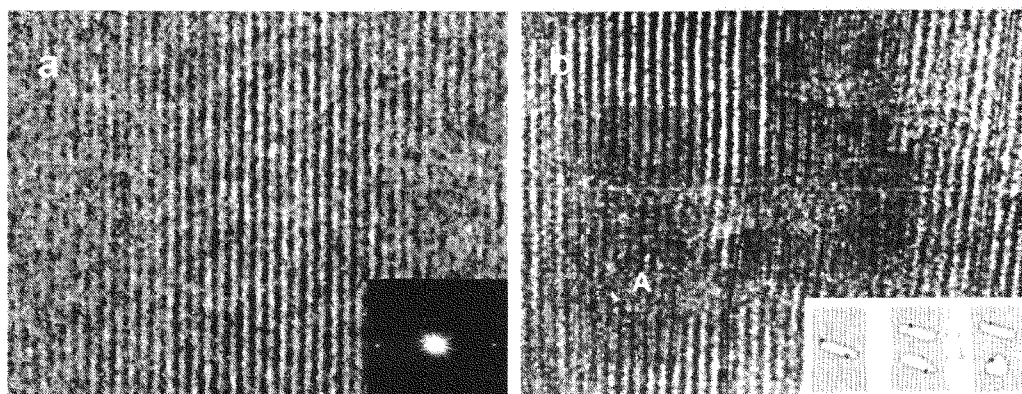


Fig.11 TEM of PBZT single crystal. (a) as-crystallized. Inset is an optical transform of the TEM negative. (b) heat treated. Chains are disoriented within a crystallite.

察されない（Fig.11a）。このことはPBZT繊維と同様に010面内でaxial shiftが起こっていることを示している。また、このTEM写真の光学変換像は電子線回折像（Fig.4）と同じ特長（001は、赤道に平行にストリーク状に広がり、その広がりが高次になるほど大きくなる。）を示しており、200面内でもaxial shiftが起こっていることが分かる。等温結晶化したままの試料ではaxial shiftは含まれているものの、200格子の配向分布は比較的小さい角度内に収まっていた。しかし450°C真空中で熱処理すると200面の配向の乱れが大きくなる（Fig.11b）。この格子像は全体にわたって繋がっていることから、Fig.11bの全領域は1つの微結晶に属する。格子像の見えない領域は結晶欠陥部と考えられるが、例えばAをはさんで、上下の格子の本数を比較すると上側の格子の数は下側の数のより1本多い。ここには上側からの分子鎖の末端が存在し刃状転位（edge dislocation）に類似した結晶欠陥を引き起こしていると考えられる。また、この欠陥の両側では格子像の配向が変化する。これ

は分子鎖末端近傍の空孔（空隙）をできるだけ縮小させようとするにより生じた微結晶内配向乱れであり、剛直高分子に特有の現象である。これは「PBZTのas-spun 繊維を無張力下で熱処理すると力学物性は低下し、高強度・高弾性を得るためには緊張下での処理が必要である」¹⁴⁾こと理由を説明している。

(f) 剛直高分子結晶中に生じる結晶欠陥 "axial shift"

Fig.12には、屈曲性高分子の fold 結晶と剛直高分子結晶モデルを描いている。屈曲性高分子では通常分子鎖を fold しながら結晶化が進行する。この fold の周期は希薄溶液からの単結晶で5~15 nmであり、熔融状態から結晶化させた場合でも15~30 nm程度である。結晶化しつつある分子鎖セグメントは、溶液中（融液中）にある長いセグメントから強いストレスを受けているから、成長面にある結晶内分子鎖と必ずしも整合した位置に収まっているとは限らない。不整合

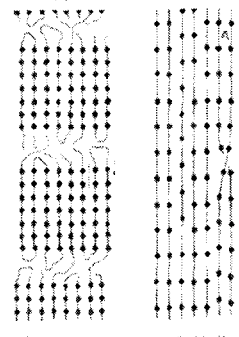
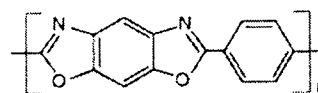


Fig.12

の位置にあるセグメントは結晶内での滑り拡散などにより安定な位置に落ち着くのであるが、その時5~30 nm 毎にある fold 部の余裕が重要な働きをする。一方、剛直高分子鎖の場合（屈曲性高分子でも完全伸張させて結晶化させた場合は同様であるが）、この緩和をつかさどる部分が皆無である。例えば Fig.12 の A で整合状態にあったとしても、ひとたび分子鎖が交叉すると、強い共有結合で繋がれているために、その下の領域では不整合を余儀なくされてしまう。末端の導入、微結晶間の貫通分子鎖なども同様な影響をおよぼす。

ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールの結晶化

ポリフェニレンベンゾビスオキサゾールは化学構造において、PBZTのSがOに替わったこと、およびトランスがシス



のなったことのちがいはあるが、結晶化挙動、結晶欠陥などにおいてはPBZTと類似している。Fig.13に代表的なPBZOの単結晶の形態を示す。分子鎖は紙面に垂直に配向しており、分子鎖長が大きくなると、成長速度が極端に小さ

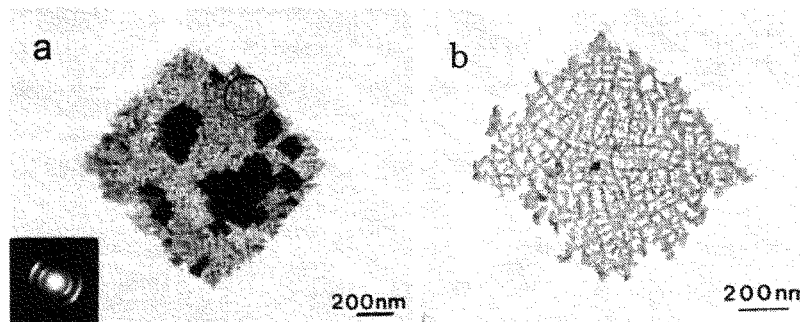


Fig.13 PBZO crystals isothermally crystallized at 94°C for 48hr in 94wt% H₂SO₄, polym. conc. 0.1 wt%. (a) / =49nm (b) / =145nm

くなることなど剛直高分子に特有の特徴を示す。PBZTにくらべて結晶成長過程において双晶構造の導入が著しく、大きな空隙が生じやすくなる。

参考文献 1. A.Keller, Phil. Mag., 2, 1171-1175 (1957). 2.D.C.A.Basset, "Principles of Polymer Morphology", Cambridge Univ. Press, 1981. 3.太田,功刀,矢吹, "高強度高弾性率繊維", 共立出版, 1988. 4. Y.Takahashi, H.Sul, J.Polym.Sci., Phys., B33, 376 (2000). A.Fratini, T.J.Resch, P.G.Lenhert, W.W.Adams, MSR symp.Proc., 134, 431 (1988). 5. K. Shimamura and A. Hashimoto, Sen-i Gakkaishi, 47, 324-328 (1991). 6. 島村,小林,井川, SEN-I GAKKAISHI, 49, 26 (1993). 7.K.Shimamura, T.Uchida, J. Macromol. Sci.- Phys., B39, 667-677(2000). 8. K. Shimamura, T. Uchida, J. Macromol. Sci.- Phys., B41, 529 (2002). 9. K.Shimamura, N.Michiaki, T.Uchida, M.Hirao, J.Macromol. Sci.-Phys., B43, 1015 (2004). 10. A.Zizbicki, 京都大学講義ノート, 1983. 11. M. Doi and S.F.Edwards, The Theory of Polymer Dynamics, Oxford University Press, New York, 1986. 12. K. Shimamura, J.R.Minter, and E.L.Thomas, J. Mater. Sci. Lett., 2, 54-58 (1983). 13. K.Shimamura, T.Uchida, and M.Suzuki, Sen-i Gakkaishi, 50, 101-104 (1994). 14. S.R.Allen, A.G.Filippov, R.J.Farris, and E.L.Thomas, J. Appl. Polym. Sci., 26, 291 (1978)