

分子量分布が異なる剛直高分子を用いて作製した板状結晶の 表面観察による結晶化および熱処理安定化の熱力学的考察

(岡山大院・自然) ○服部陽、木下諒大、内田哲也

[緒言]

ポリエチレンなどの屈曲性高分子を用いて得られる板状晶は、分子鎖が折りたたまれながら結晶が形成する¹⁾。また、ポリエチレン板状晶を熱処理することで結晶厚が増大し虫食い状に構造が変化することが報告されている²⁾。一方、分子鎖が折れ曲がることのできない剛直高分子のひとつに poly(*p*-phenylene benzobisoxazole)(PBO) (Fig.1)がある。分子鎖が折れ曲がらないことから、PBO の板状晶は屈曲性高分子とは異なる特徴で結晶化、熱処理による安定化が進行すると考えられる。そこで、本研究では異なる分子量分布の PBO を用いて、板状晶の作製と得られた板状晶の熱処理を行った。また、走査プローブ顕微鏡(SPM)を用いて板状晶の結晶厚、表面粗さを測定し、結晶化および熱処理安定化の表面構造への影響を熱力学的に考察した。

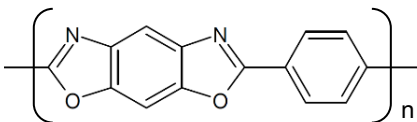


Fig.1 Poly(*p*-phenylene benzobisoxazole) (PBO)の化学構造

[実験]

平均分子鎖長 49nm の PBO-1、60nm の PBO-2 および PBO-1 と PBO-2 を重量比 1:1 で混合することで分子量分布を広くした PBO-3 を用いた。PBO-1 濃度 0.02wt%、硫酸濃度 93wt%の結晶化溶液を 102、105、107℃で等温結晶化させた。PBO-2 濃度 0.1wt%、硫酸濃度 94wt%の結晶化溶液を 95、99、102℃で等温結晶化させた。PBO-3 濃度 0.1wt%、硫酸濃度 94wt%の結晶化溶液を 102℃で等温結晶化させた。PBO-1 の 102℃等温結晶化、PBO-2 の 99℃等温結晶化および PBO-3 の 102℃等温結晶化で得られた PBO 板状晶を窒素置換後、減圧下において 450℃で 30 分熱処理を行った。SPM を用いて得られた PBO 板状晶の観察と結晶厚、表面粗さの測定を行った。

[結果と考察]

99℃で等温結晶化した PBO-2 板状晶の SPM 観察像と観察像内の線 AB 上の結晶厚測定結果を Fig.2 に示す。一辺約 1μm の板状晶が観察できた。板状晶の結晶厚は約 70nm であり、PBO の分子鎖長とほとんど同じであることから、PBO の分子鎖が板面に対して垂直に配向していることがわかった。各結晶化温度に対する PBO-1、PBO-2 板状晶の表面粗さ、結晶厚の SPM 測定結果を Table 1 に示す。どちらの PBO においても結晶化温度が高いほど表面粗さ、結晶厚が小さくなる傾向が見られた。PBO 板状晶は板面に分子鎖末端が並ぶため、このずれが大きいほど表面自由エネルギーが増加する。また、結晶化において過冷却度が小さいほどより安定な結晶を形成する。その結果、高温での結晶化により分子鎖末端のずれが小さくなり、表面粗さ、結晶厚が小さくなったと考えられる。熱処理前後に対する PBO 板状晶の表面粗さ、結晶厚の SPM 測定結果を Table 2 に示す。PBO-1、PBO-2 のどちらにおいても、熱処理により表面粗さ、結晶厚が小さくなる傾向が見られた。熱処理の過程で、PBO 分子鎖が分子鎖軸方向へ滑り拡散することで板状晶は表面自由エネルギーが小さい安定な構造を形成する。その結果、熱処理により板状晶の構造が安定化され、表面粗さ、結晶厚が小さくなったと考えられる。また、分子量分布を広くした PBO-3 板状晶は熱処理後であっても PBO-1、PBO-2 板状晶の熱処理物と比較して表面粗さが大きいことがわかった。これは、熱処理により安定化された PBO 板状晶において、分子量分布が分子鎖末端のずれとして存在するためである。

[参考文献]

1) A. Keller, *Phil. Mag.*, **2**, 1171 (1957) 2) N. Hirai, Y. Yamashita, *Koubunshi Kagaku*, **18**, 33 (1961)

Thermodynamic consideration of crystallization and heat treatment on the surface structure of single crystals prepared from rigid polymers with different molecular weight distributions.

Yo HATTORI, Ryota KINOSHITA, Tetsuya UCHIDA (Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Okayama 700-8530, Japan) Tel: +81-86-251-8103, E-mail: tuchida@cc.okayama-u.ac.jp

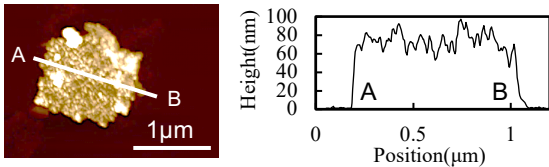


Fig.2 99℃等温結晶化 PBO-2 板状晶の SPM 観察結果

Table 1 PBO-1、PBO-2 板状晶の表面粗さ、結晶厚測定結果

分子鎖長 (nm)	結晶化温度 (℃)	表面粗さ (nm)	結晶厚 (nm)
49 (PBO-1)	102	5.8	62.5±1.7
	105	4.8	57.9±3.5
	107	4.3	54.8±1.4
60 (PBO-2)	95	6.8	77.3±5.1
	99	6.3	78.0±4.2
	102	5.5	74.3±4.9

Table 2 熱処理前後の PBO-1、PBO-2、PBO-3 板状晶の表面粗さ、結晶厚測定結果

分子鎖長 (nm)	熱処理温度 (℃)	表面粗さ (nm)	結晶厚 (nm)
49 (PBO-1)	未処理	5.8	62.5±1.7
	450	4.2	57.8±2.5
60 (PBO-2)	未処理	6.3	78.0±4.2
	450	5.8	76.7±3.2
49+60(1:1) (PBO-3)	450	8.5	71.1±8.3