

アルキレン鎖とフルオロアルキレン鎖から構成された 共重合脂肪族ポリエステル結晶化挙動

佐々木 園^a, 松野 亮介^a, 山本 和弥^a, 料所 祐二^a, 今田 裕士^a,
高原 淳^b, 青柳 忍^c, 加藤 健一^c

^a九州大学大学院・工学研究院, ^b九州大学・有機化学基礎研究センター, ^c高輝度光科学研究センター

背景

脂肪族ポリエステルは、近年、生分解性結晶性高分子の一つとして注目されている。結晶性高分子の材料物性は、その球晶構造、ラメラ凝集構造、結晶構造、および分子鎖のコンフォメーション、すなわち高次構造と密接な関係にあり、高次構造は、基本的に一次構造と結晶化条件に大きく影響されることが知られている。脂肪族ポリエステルの構造・物性を制御して、新規機能性ポリエステル材料を開発するためには、その一次構造と高次構造の相関性をナノスケールで解明する必要があるが、これまで詳細な検討がなされていない。本研究では、精密構造制御された一次構造を有する脂肪族ポリエステルの分子鎖凝集構造およびその構造変化を明らかにする事を目的として、アルキレン鎖とフルオロアルキレン鎖から構成された共重合脂肪族ポリエステルの昇温過程におけるナノ構造変化を广角X線回折 (WAXD) 温度変化測定で検討した。

実験

α, ω -ジオール $\text{HO}(\text{CH}_2)_i\text{OH}$ ($i = 12, 22$) とフルオロアルキルセグメントを有するジカルボン酸 $\text{HOOC}(\text{CF}_2)_j\text{COOH}$ ($j = 2, 6, 8, 10$) の重縮合により合成した脂肪族ポリエステル $[\text{O}(\text{CH}_2)_i\text{OCO}(\text{CF}_2)_j\text{CO}]_n$ (J. Penelle 教授 (Univ. of Massachusetts) 提供) を試料に用いた。以下、各試料を $i\text{H}-j\text{F}$ と表す。Table 1 に各ポリエステルのキャラクタリゼーションを示す。WAXD測定用の試料は、ポリエ

Table 1. Characteristics of aliphatic polyesters used in this study.

Samples	$M_w^{a)}$	$M_w/M_n^{a)}$	$T_m / \text{K}^{b)}$
12H-2F	24,000	1.80	322
12H-8F	81,000	1.52	327
12H-10F	17,000	1.41	332
22H-2F	34,000	2.04	338
22H-6F	38,000	1.81	325
22H-8F	—	—	326

^{a)} GPC and ^{b)} DSC

ステルをガラスキャピラリーに充填した後、溶融状態から徐冷あるいは急冷して調製した。熱分析は、DSC (Pyris 1、Perkin Elmer Co.) を用い昇降温速度 10 K/min の条件で行なった。WAXD温度変化測定は、SPring-8のBL02B2ビームラインにて行なった。回折強度の効率よい計測を考慮して波長、 $\lambda = 0.1 \text{ nm}$ の入射X線を用い、微量試料からの回折光を大型デバイシユラカメラに装着したイメージングプレートで検出した。昇温実験は、窒素ガス吹きつけ型ヒーターを用いて試料を約 90 K から段階的に、あるいは、一定昇温速度で加熱する間、各任意の温度でX線を10秒~数分間試料に照射して行なった。

結果および考察

Figure 1は、溶融状態から急冷して調製した22H-6Fおよび22H-8Fポリエステルの昇温過程におけるDSC曲線である。両試料において、融点近傍の温度領域で吸発熱ピークが観測された。他のポリエステルのDSC曲線でも同様の吸発熱ピークが観測された。このことから、アルキレン鎖とフルオロアルキレン鎖から構成された共重合脂肪族ポリエ

ステルは、部分融解および再結晶化を示した後融解することが示唆された。

Figure 2は、溶融-急冷22H-6Fポリエステルの上昇過程におけるWAXDプロファイル変化である。DSC測定と同一の上昇速度、10 K/minで試料を加熱する間に、測定間隔が12 sec、露光時間が10 sec/profileの条件で時間分解測定を行なった。試料温度が283~284 Kでは、 $2\theta = \text{約}4.0 \text{ deg.}$ にブロードな反射(面間隔、 $d = 1.42 \text{ nm}$)、また、 $2\theta = \text{約}12.0 \sim 15.0 \text{ deg.}$ に2つの反射($d = 0.46 \text{ nm}$ および 0.43 nm)が観測された。これら低角および広角領域の反射は、分子鎖軸方向及び分子鎖間の周期性をそれぞれ反映していると考えられる。これらの反射プロファイルは、304 K以下の温度領域でほぼ同じであったが、304 K~311 Kの温度域で低角領域の反射は広角側へ、また、広角領域の2つの反射は低角側へ若干シフトした。ポリテトラフルオロエチレン(- $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n$ -)やフルオロアルカン($n\text{-C}_n\text{F}_{2n+2}$)の上昇過程では、約303 Kで低温安定相である三方晶(15/7らせんコンフォメーション)から乱れた構造へ固相-固相転移を示すことが報告されている。¹⁾このことから、22H-6Fポリエステルは、304 K~311 Kの温度領域で、熱膨張により隣接分子鎖間距離が増大すると同時に、 CF_2 連鎖のコンフォメーションの乱れが増大した結果、分子鎖全体の再配列が誘起され分子鎖軸方向の周期性が変化した可能性がある。311 K以上融点以下の温度域では、低角領域の反射ピークが広角側へ大きくシフト($d = 1.36 \text{ nm}$)してその強度が増大した。また、広角領域の2つの反射では、低角あるいは高角側への顕著なピークシフトが観測された($d = 0.46 \text{ nm}$ 及び 0.42 nm)。n- $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ の上昇過程では、約313 Kで低温安定相である単斜晶から回転相への固相-固相転移がおり、分子鎖はall-transコンフォメーションからgauche結合を含む乱れ

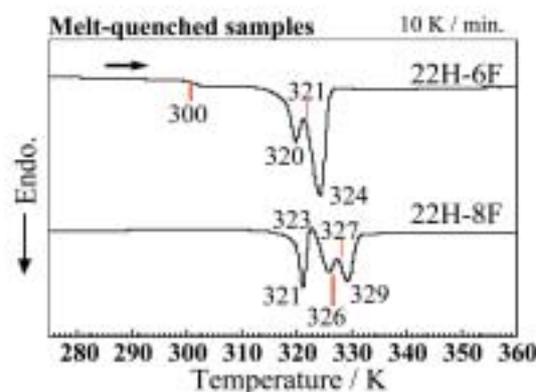


Figure 1. DSC thermographs of melt-quenched 22H-6F and 22H-8F polyesters in a heating process at a heating rate of 10 K/min.

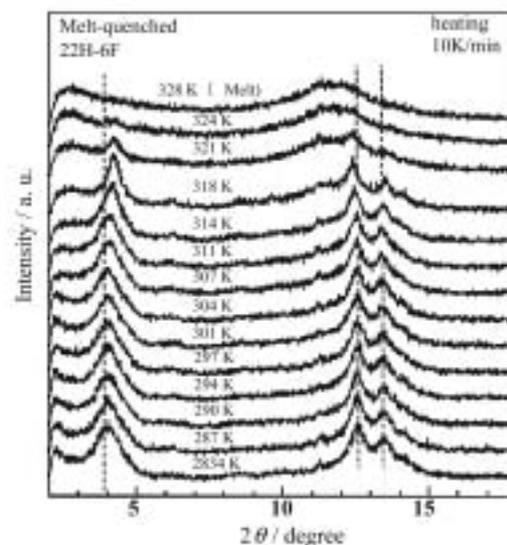


Figure 2. WAXD profile change of a melt-quenched 22H-6F polyester in a heating process at a heating rate of 10 K/min.

たtransコンフォメーションへと変化することが報告されている。²⁾このことから、22H-6Fポリエステルでは、311 K以上で、 CH_2 連鎖のコンフォメーションの規則性の低下と分子鎖軸方向の運動性の増大が同時に生じたと考えられる。WAXDプロファイルが変化した温度領域は、Figure 1に示したDSC曲線における吸発熱ピークの温度領域とほぼ一致した。また、他のポリエステル試料においても本質的に同様の結果が得られた。このことから、アルキレン鎖とフルオロアルキレン鎖

から構成された共重合脂肪族ポリエステルは、融点近傍で、熱力学的に不完全な結晶領域の部分融解と、分子鎖軸方向へのすべりを伴う再結晶化が生じ、低温領域とは異なる結晶構造を形成することが示唆された。[1,2]

今後の課題

本研究では、シンクロトロン放射光とイメージングプレートを利用したBL02B2におけるWAXD温度変化測定により、脂肪族ポリエステルの再結晶化過程におけるナノ構造変化を評価することができた。このことから、BL02B2で結晶性高分子の精密ナノ構造が微量且つ短時間で評価可能であることが明らかになった。今後は、上述の特徴を生かし、高分子薄膜からの微弱な回折を時間分解WAXD測定で検出することにより、高分子薄膜に特異的な結晶化挙動をナノスケールで評価する予定である。

参考文献

- 1) C. A. Sperati, H. W. Strkweather, *J. Adv. Polym. Sci.*, **2**, 465 (1961).
- 2) G. Snyder et al., *J. Am Chem. Soc.*, **104**, 6237 (1982).

発表論文

- [1] 佐々木 園、今田 裕士、J. SCHALL、S. L. HSU、J. PENELLE、加藤 健一、高田 昌樹、高原 淳、梶山 千里、第51回高分子討論会（口頭発表）。
- [2] 佐々木 園、今田 裕士、J. SCHALL、S. L. HSU、J. PENELLE、加藤 健一、高田 昌樹、高原 淳、梶山 千里、第16回日本放射光学会合同シンポジウム（ポスター発表）。