

## フルオロアルキレン鎖を含む直鎖状脂肪族ポリエステル の 溶融-等温結晶化過程におけるナノ構造評価

佐々木 園<sup>a</sup>、今田 裕士<sup>a</sup>、料所 祐二<sup>a</sup>、石田 知己<sup>a</sup>、山本 和弥<sup>a</sup>、松野 亮介<sup>a</sup>、  
青柳 忍<sup>b</sup>、加藤 健一<sup>b</sup>、高原 淳<sup>c</sup>

<sup>a</sup>九州大学大学院・工学研究院、<sup>b</sup>高輝度光科学研究センター、<sup>c</sup>九州大学先導物質化学研究所

### [背景]

脂肪族ポリエステルは、生分解性あるいはリサイクル可能な結晶性高分子の一つとして注目されている。脂肪族ポリエステルの構造や物性を制御して新規機能性高分子材料を開発するためには、その分子鎖凝集構造と一次構造および結晶化条件との関連性をそれぞれナノスケールで解明することが重要であるが、これまで詳しい検討がなされていない。著者らは、これまでに、直鎖状脂肪族ポリエステルの一次構造と分子鎖凝集構造との関連性を明らかにする目的で、一次構造がナノスケールで精密制御された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- $[O(CH_2)_iOCO(CF_2)_jCO]_n$ - ( $i = 12, 22, j = 2, 6, 8, 10$ )の分子鎖凝集構造評価を行った。その結果、溶融状態からの等温結晶化試料では、分子鎖のコンフォメーションとパッキング構造がフルオロアルキレン鎖長に強く依存することが判った。<sup>[1,2]</sup> この原因を明らかにするためには、溶融状態からの等温結晶化挙動に関する知見を得る必要がある。本研究では、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溶融状態からの等温結晶化過程における構造変化を時間分解広角 X 線回折(WAXD)測定によりナノスケールで解明する事を目的とする。

### [実験]

$\alpha, \omega$ -ジオール  $HO(CH_2)_iOH$  ( $i = 12, 22$ ) とフルオロアルキルセグメントを有するジカルボン酸  $HOOC(CF_2)_jCOOH$  ( $j = 2, 6, 8, 10$ )の重縮合により合成した脂肪族ポリエステル  $[O(CH_2)_iOCO(CF_2)_jCO]_n$  を試料に用いた。以下、各試料を  $iH_jF$  と表す。熱分析は、DSC (Pyris 1、Perkin Elmer Co.)を用い昇降温速度  $10\text{ K min}^{-1}$ の条件で行なった。各試料のキャラクタリゼーションと伸びきり鎖を仮定した場合の繰り返し単位長さを Table 1 および Figure 1 にそれぞれ示す。各ポリエステルを融点以下の高

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

Samples	$M_w$ <sup>a)</sup>	$M_w / M_n$ <sup>a)</sup>	$T_m / K$ <sup>b)</sup>
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

<sup>a)</sup> GPC and <sup>b)</sup> DSC

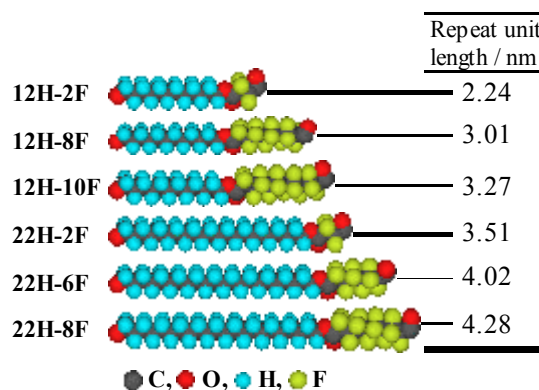


Figure 1. Schematic representation of the repeat unit of aliphatic polyesters with extended chain conformation

温で膜状に成型後カプトン窓を有するAl製ホルダーに固定した。溶融状態からの等温結晶化挙動は、時間分解WAXD測定にて評価した。LK-600FTIR 温度制御ヒーター (Linkam Scientific Instruments Ltd.)を用いて、試料を融点から  $50\text{ K}$ 以上高温で溶融させた後、約  $80\text{ K min}^{-1}$ の速度で等温結晶化温度  $T_c$ まで冷却した。その後の等温結晶化過程における構造変化を時間分解測定により追跡した。WAXD測定は、SPring-8のBL02B2ビームライン ((財)高輝度光科学研究センター(JASRI)、兵庫県)で行い、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線を用いた。測定間隔  $12$ 秒、露光時間  $10$ 秒/profileの条件で行い、微量試料

からの回折光を大型デバイセラーカメラに装着したイメージングプレートで検出した。

### [結果及び考察]<sup>[3]</sup>

Figure 2は、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昇温過程におけるDSC曲線である。全ての試料で、融点近傍の温度領域で吸発熱ピークが観測され、融解前に部分融解および再結晶化挙動を示すことが示唆された。この吸発熱ピーク上下の温度領域における結晶化挙動を検討した。Figure 3は、熔融状態からの等温結晶化過程における22H-6FポリエステルのWAXDプロファイル変化である。374 Kの熔融状態では、試料からの散乱が $2\theta =$  約11.0度に観測された。試料温度が融点直下の $T_c = 323$  Kに到達した直後に、 $2\theta =$  約3.0度および11.0度領域における回折強度が増大した。この低角および広角側のブロードな回折は、乱れたコンフォメーションを有する22H-6Fポリエステル分子鎖が分子鎖軸方向に配向してネマチック的な凝集構造を形成していることを示唆している。また、等温結晶化開始直後に $2\theta =$  約13.7度にシャープな反射（面間隔 $d = 0.419$  nm）のみが検出され、その後88秒経過後、三斜晶に帰属される反射の強度が増大した。結晶構造は、Materials Studio (Accelrys Inc.)にてpcff力場下の分子動力学計算のシミュレーションで求めたモデルから推測されるWAXDプロファイルと実測のそれを比較することにより決定した。融点直下の等温結晶化過程では、ネマチック的な凝集構造を有している分子鎖間で局所的な秩序化が生じ、その後三斜晶が形成されると考えられる。アルキレン鎖よりも熱的に安定で剛直なフルオロアルキレン鎖間で構造の規則化が先行して進行した可能性がある。一方、DSCの低温吸熱ピーク温度以下の等温結晶化過程では、冷却直後から三斜晶に由来する反射が同時にその強度を増大させた。このことから、フルオロアルキレン鎖の局所的な凝集状態が分子鎖のパッキング挙動に影響を与えていると考えられる。

### [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における時間分解WAXD測定により、共重合脂肪族ポリエステルの結晶化過程におけるナノ構造変化を評価する

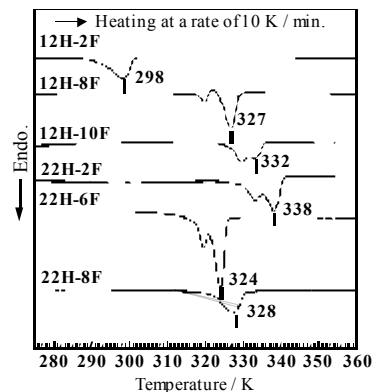


Figure 2. DSC thermographs for aliphatic polyesters in a heating process at a rate of 10 K/min.

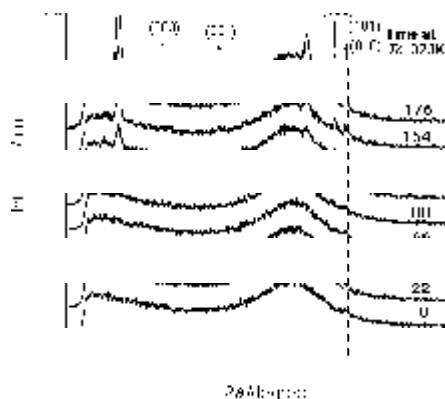


Figure 3. WAXD profile change of the 22H-6F polyester film during the isothermal crystallization at  $T_c = 323$  K from the melt.

ことができた。BL02B2で結晶性高分子膜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、等温結晶化実験を効率よく行ない、共重合ポリエステルの一次構造と結晶化機構との関係を詳細に検討したいと考えている。

### 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16回放射光学学会年会（ポスター発表）
- [2] 今田裕士、佐々木園、高原淳、J. SCHALL、S. L. HSU、J. PENELLE、梶山千里、第52回高分子年次大会（ポスター発表）
- [3] 佐々木園、今田裕士、長村利彦、J. SCHALL、S. L. HSU、J. PENELLE、加藤 健一、青柳 忍、高田 昌樹、高原 淳、梶山 千里、第52回高分子討論会（口頭発表）