

液晶ポリマーの分子運動

大 濱 俊 生
今 濱 敏 信

Molecular Motion of Liquid Crystalline Polymers

Toshio OHHAMA
Toshinobu IMAHAMA

Thermally stimulated current (TSC) measurement utilizes heat relaxation of the oriented dipoles in polymer electrets and discharge of the trapped charge between the molecular chains. Therefore, it is said that this method might have a high possibility to estimate the molecular motion of polar polymers.

Recently, liquid crystalline polymer (LCP) has drawn attention as engineering plastic, and the development for practical uses of LCP has been pursued actively. However, the fundamental researches in the molecular motion of LCP have been relatively few. Here, we have applied the TSC measurement to the thermotropic liquid crystalline polymers and discussed their molecular motion in comparison with the results obtained by other conventional methods.

1. はじめに

最近、大学を中心として、高分子の分子運動やそれに伴う転移現象を検討する新たな方法として、熱刺激電流 (TSC) 測定法の適用が試みられている¹⁾⁻⁵⁾。

これは、高温・高電界下で分極され、その際に発生する dipole を低温下で凍結した高分子エレクトレットの熱運動に伴う脱分極電流 (熱刺激電流) を測定するものである。したがって、この電流を解析することから、逆に、高分子鎖の分子運動性が評価できることになる。すなわち、高分子の加工性、製品物性と深く結びついた構造因子、具体的には高分子のガラス転移、結晶分散、結晶形態の転移、さらには融点など、分子鎖のミクロまたはマクロな運動に関連した転移点の評価が可能であるといわれている。

一般に、このような転移現象は、動的粘弾性測定や動的誘電率測定など、周期的な力学および電気刺激に対する応答性を評価する方法から捉えられてきたが、このような従来法と比較して、ここで扱う TSC 測定法には次の

様な長所がある。

- 1) 試料の形状・状態として、フィルム以外に、溶融物、ワックスなどにも適用できる。
- 2) 実用上重要で、他の測定法では得難い超低周波領域 (10^{-4} Hz) でのガラス転移や結晶分散が評価できる。
- 3) 分子鎖内に極性基を有する高分子に関しては、測定感度が高くなる。

そこで、本報では、極性ポリマーの一つである液晶ポリマー (40 mol% ポリエチレンテレフタレート・60 mol% パラヒドロキシ安息醜酸の共重合体) に、この方法を適用し、これまでさほど詳細に検討されていなかったこのポリマーの分子運動に伴う転移現象の解析を行った。

2. 実験

(1) 試料

本実験に使用した液晶ポリマーは、市販品 (株)ユニチカ、商品名: ユニチカ 3000) であり、60 mol% のパラ

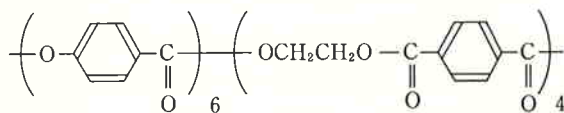


Fig. 1 Constitutional formula of PHB/PET-LCP

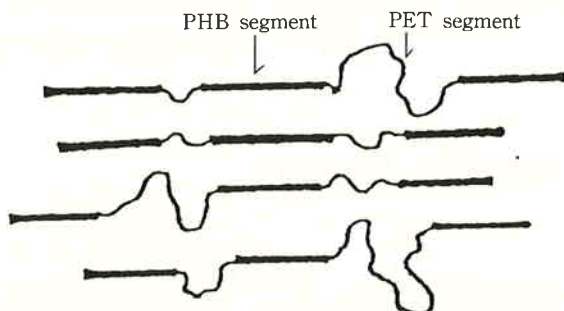


Fig. 2 Morphological structure model of PHB/PET-LCP

ヒドロキシ安息香酸と 40 mol% のポリエチレンテレフタレートからなるコポリエステルである。以下本論文では、この液晶ポリマーを PHB/PET-LCP と略す。Fig. 1 には、この LCP の構造式を示す。

これは、主鎖型と呼ばれる液晶ポリマーで、分子鎖は液晶性を示す剛直な成分 (PHB 成分) とそれをつなぐ柔軟な成分 (PET 成分) から構成される。ユニチカ側の資料によれば、このポリマーは各成分がブロック的に配列したもので、 $\sim 195^{\circ}\text{C}$ にネマチックな液晶相を示すサーモトロピック液晶ポリマーである。Fig. 2 に、このポリマーのモデル的な概念図を示す。

〈フィルム状試料の作製〉

(1) PHB/PET-LCP プレスフィルムの作製

PHB/PET-LCP のペレットを 250°C で 10 分間溶融し、その後 $\sim 10 \text{ kg/cm}^2$ の圧力で加圧することで、厚さ $\sim 0.2 \text{ mm}$ のプレスフィルムを作製した。

(2) TSC 測定用試料の作製

フィルム状試料の両面に、金を直径 20 mm の円盤状に真空蒸着し電極とした。熱刺激電流の値は金の蒸着厚によっても影響されるので、ここでは蒸着厚を $\sim 300 \text{ \AA}$ で一定とした。

〔2〕熱刺激電流 (TSC) 測定

(1) 原理

TSC 測定とは、高温・高電界下で分極され、低温下でその分極を凍結された誘電体 (エレクトレット) の熱運動に伴う脱分極電流を測定するものである。したがって、この電流成分を解析することによって、誘電体の分

極機構の解明や分子運動性の評価が可能となる。この方法を高分子誘電体に適用することによって、具体的には、高分子のガラス転移や結晶分散などが測定可能となる。

このように、TSC 測定には、高電界下で分極された高分子エレクトレットが用いられるが、この分極処理の際に高分子誘電体にはさまざまな種類の分極電荷が生成される。その要因を 2 つに大別し、以下に記す。

- a) 分子鎖内に存在する永久双極子が電場によって配向し、それが凍結されて残る分極
- b) 不純物イオンや電極からの注入電荷が電場によって移動し、分子鎖の凍結に伴ってトラップされて残る分極

このような分極が低温下で保存されることによって、誘電体の表面には電荷がにじみ出て、エレクトレットとなる。

こうして作製された高分子エレクトレットを昇温すると、ある温度で分子運動が始まる。これに伴って、双極子の配向分極は緩和され、トラップされていたイオンや電荷は開放される。この際、エレクトレットの表面電荷も変化するので、この試料の両面に電極を付けて短絡しておけば、短絡電流が観測されることになる。これが熱刺激電流である。

この電流値は分子運動の進行に伴ってピークを示すことになるので、この値から分子運動に関連した転移点の解析が可能となる⁶⁾。

(2) 操作方法

TSC の測定は、東洋精機社製エレクトレット熱分析装置を用いて行った。前述のように、TSC 測定は高分子のエレクトレット化とそのエレクトレットの熱運動に伴う脱分極電流の測定との 2 つの操作に大別される。そこで、この 2 つの操作段階を測定装置の概要とともに簡単に記述する。

そこで、Fig. 3 に、TSC 測定装置のブロックダイアグラムを示し、この図に沿って操作手順を示していく。

- 1) フィルム状試料 (S) にアルミニウムまたは金などを真空蒸着し、両電極 (E) 間に挿入する。
- 2) 温度コントローラーとサーモスタットにより試料温度を軟化温度付近に保ったまま、スイッチ k_1 を入れて直流高電圧を印加し、試料を分極させる。
- 3) 電圧を印加したまま liqN_2 などの寒剤で冷却し、分極状態を凍結しエレクトレットとする。
- 4) スイッチ k_1 を切り、 k_2 を入れて、回路を高感度電流計 (picoammeter) に接続する。
- 5) 試料を一定の昇温速度で再昇温し、分極の緩和に伴って流れる脱分極電流を測定する。データの記録

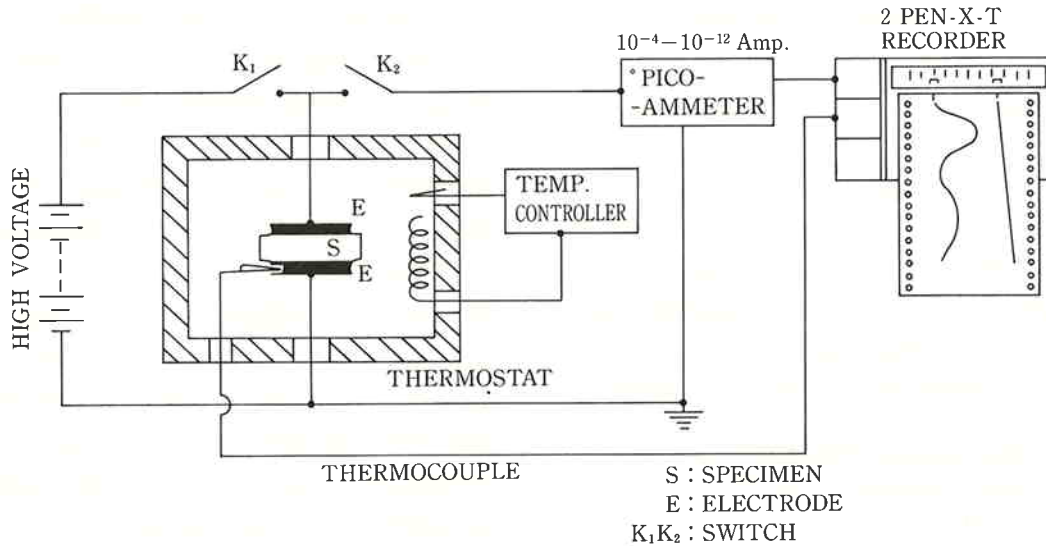


Fig. 3 Schematic diagram of electret thermal analyzer

には、通常、2ペンのレコーダーを用い、電流値を温度の関数として記録する。

次に、Fig. 4 に高分子エレクトレットの作製プログラムを示す。この図は、高分子を分極温度 (T_p) で分極電場 (E_p) を時間 (t_p) 印加したことを示している。ここで、用いた分極条件すなわち $T_p \cdot E_p \cdot t_p$ を変化させることによってエレクトレットの表面電荷も変化するの

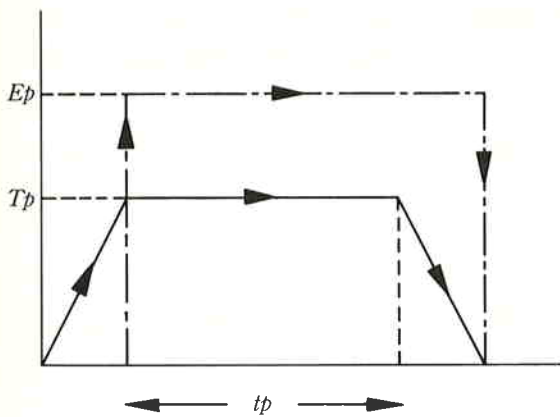


Fig. 4 Poling condition
(T_p : Poling temperature E_p : Poling field
 t_p : Poling time)

Table 1 Poling condition for the production of PHB/PET-LCP electret

T_p (°C)	120
E_p (V/cm)	5×10^4
t_p (min)	15

で、定量的な比較を行う場合には、分極条件を統一することが必要である。

〔3〕 測定条件

(1) エレクトレットの作製条件

PHB/PET-LCP を上記装置を用い一定温度、一定電界下で分極させエレクトレットを作製した。そこで、Table 1 に、この LCP をエレクトレット化するための分極条件を示す。これ以外に、TSC に与える分極電場と分極温度の影響も検討したので、この2つの要因に関しては適当に可変した。比較の意味で、ポリエチレンテレフタレート の TSC も測定したが、分極条件は LCP の場合と同一とした。

(2) 熱刺激電流の測定

測定温度範囲は、 $-120 \sim 200^\circ\text{C}$ とし、その間を昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した。

〔4〕 その他の測定

TSC 測定法で評価した転移点の確認のために、DSC 測定および複素弾性率の温度分散測定を行った。各測定とも昇温速度に関しては、TSC 測定のそれとほぼ同じ速度を用いた。DSC では $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ を、複素弾性率測定の場合には $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で行った。

さらに、広角X線回折を用いて、用いた LCP のモルフロジーの検討を行った。

3. 結果と考察

〔1〕 PHB/PET-LCP の TSC スペクトル

Fig. 5 に、 $T_p: 120^\circ\text{C}$, $E_p: 5 \times 10^4 \text{ V/cm}$, $t_p: 15 \text{ min}$ で分極処理された PHB/PET-LCP の熔融成型フィルムの TSC スペクトルを示す。他の分極条件で処理したも

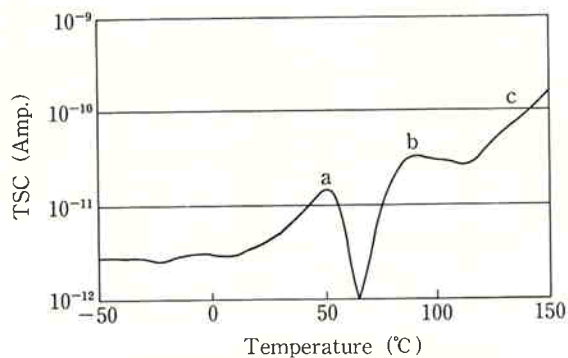


Fig. 5 TSC spectra for PHB/PET-LCP pressed film
(Poling condition: $T_p=120^\circ\text{C}$, $E_p=5\times 10^4$ V/cm, $t_p=15$ min)

のにも、スペクトルのパターンは根本的に同じなので、図中に示すようにこのパターンを、3つの成分（a成分・b成分・c成分）に分別した。すなわち、低温側の電流ピークをa成分、高温側の電流ピークをb成分、さらに、高温域で温度の上昇とともに増大する電流をc成分とした。以後の検討で、これらの各電流成分と分子運動との対応を解析する。

その前に、まず、TSC スペクトルに与える分極条件の影響、その中でも分極電場と分極温度を取りあげてその影響を検討したので、その結果を記述する。

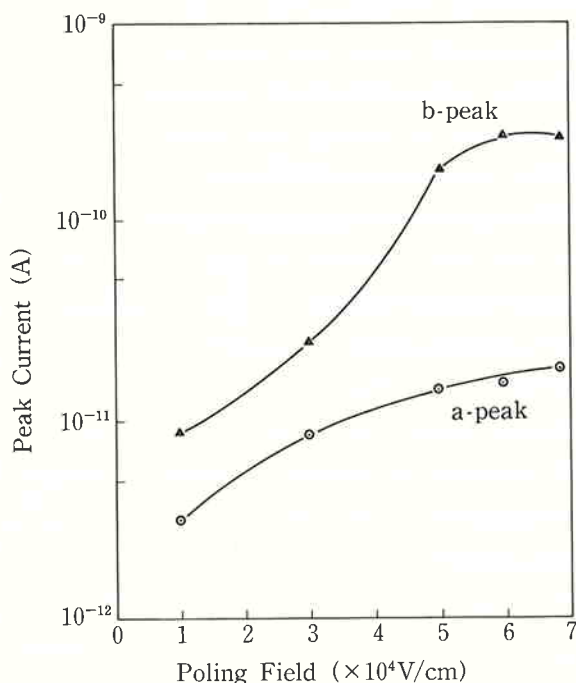


Fig. 6 Field dependence of the peak current of the a- and b-peak for PHB/PET-LCP pressed film
○, a-peak : △, b-peak

(i) TSC スペクトルに与える分極電場 (E_p) の影響
はじめに、TSC スペクトルに与える分極電場の影響を検討した。この際分極の温度と時間は同一とした。その結果を Fig. 6 と Fig. 7 に示す。Fig. 6 には、分極電場の増大に対する a 成分および b 成分のピーク電流値の変化を示し、Fig. 7 には、ピーク温度の変化を示した。両図より、いずれの電流ピークとも、分極電場の増大によって、ピーク電流値は増大するが、ピーク温度に関しては、ほぼ一定のままであることがわかった。

ここで、加えた電場は、根本的には、極性基の配向度や注入される電荷量に影響するものである。つまり、大きな電場を印加することによって、双極子の配向度は増大し、電極から注入される電荷量が増大する。したがって、TSC 測定における昇温下では、より高度に配向した双極子が熱運動によって緩和され、より多量に注入された電荷が開放されることになるので、結果的により大きな脱分極電流が観測されることになる。高電場の印加によって、電流値が増大するのはこのような理由によるものと思われる。しかし、TSC にピーク電流が出現する温度、すなわち、分子鎖の熱運動が始まり、1つの転移領域に関連する全ての分子運動が完了する温度は、根本的には、主鎖の熱運動性に関連するものであるから、原理的には印加する電場の大きさには影響されないものと思われる。このような理由から、Fig. 7 に示されるように、ピーク温度は分極電場に影響されないものと

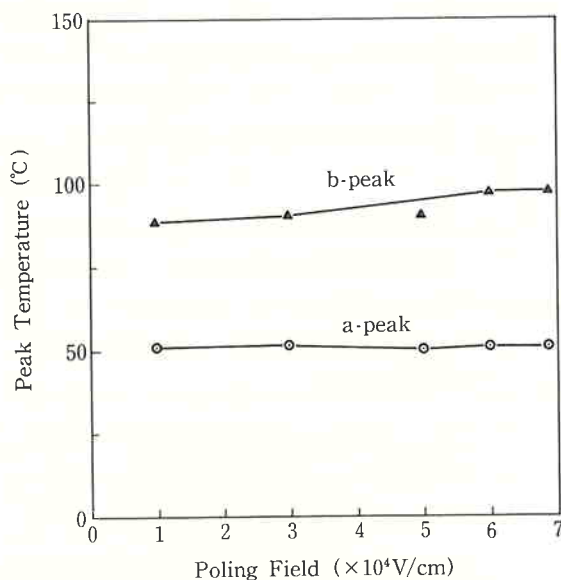


Fig. 7 Field dependence of the peak temperature of the a- and b-peak for PHB/PET-LCP pressed film
○, a-peak : △, b-peak

われる。

(2) TSC スペクトルに与える分極温度 (T_p) の影響

次に、TSC スペクトルに与える分極温度の影響を検討した。その結果を Fig. 8 および Fig. 9 に示す。Fig. 8 には、分極温度の変化に対する電流ピークのピーク温度の変化を、Fig. 9 にはピーク電流値の変化を示した。まず、両図の結果より、高温側の電流ピーク (b-peak) は 80°C 以下の分極で、低温側の電流ピーク (a-peak) は 25°C 以下の分極で、各々消滅していることを示している。これは、この分極温度以下では、分子運動が起こらないため、分子鎖内の双極子は配向せず、荷電粒子もトラップされないことが原因であると思われる。

その後、25°C および 80°C 以上に、分極温度を上昇させることによって、各々の電流ピークが出現し、そのピーク温度は、分極温度の上昇とともに高温側にシフトする。これは、ある転移領域に関連する分子運動とはいっても、その緩和時間には分布があるため、ある温度で分極を行った場合には、その温度で分子運動が可能であるものだけが分極処理を受けることになる。したがって、逆に TSC 測定時の脱分極に伴う熱刺激電流もその分極温度と同じ温度で最も大きな値を示すことになる。このことから、1つの転移領域内では、分極温度を上昇させるとそれとともにピーク温度も上昇することになる。さらにいえば、原理的には、1つの転移領域内では分極温度とピーク温度は同じになるはずである。その後、さらに分極温度を上昇させると、両ピークともある分極温度以上でピーク温度が一定値になることを示している。こ

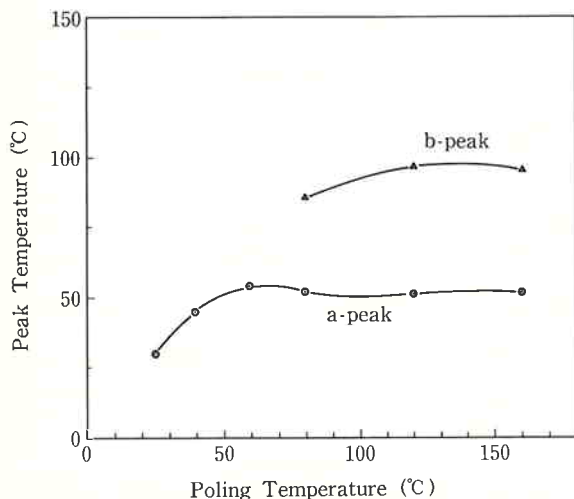


Fig. 8 Poling temperature dependence of the peak temperature of the a- and b-peak for PHB/PET-LCP pressed film
○, a-peak : △, b-peak

れは、この分極温度においてすでにその転移領域に関連する全ての分子運動が完了していることを示しており、それ以上の温度で分極しても、その分極効果は同じであるためと考えられる。

次に、Fig. 9 には、分極温度の変化に対するピーク電流値の変化を示している。この結果より低温側の電流ピーク (a-peak) に関しては、分極温度の上昇に対するピーク電流値の変化が、Fig. 8 のピーク温度の結果と同様の傾向を示している。この点に関しては、前述の考察と同様で、1つの転移領域内では、より高い温度で分極処理を行うことによって、より多くの部分が分子運動を始めることになるので、その結果、多くの双極子が配向分極を受け、さらにより多くの荷電粒子が分子鎖内にトラップされることになる。したがって、より高温で分極したものが、この状態を昇温し、脱分極を行う際にも、より多くの電流を発生することになる。

また、~60°C 以上の温度では、この転移領域に関連する分子運動が全て完了しているため、これ以上はいかなる温度で分極しても、その分極効果は同じになると考えられる。したがって、脱分極の際の電流値も一定になると考えられる。さらに、原理的には高温側の電流ピーク (b-peak) も低温側のものと同様の挙動を示すはずであるが、実際には分極温度の上昇とともに電流値は増大した。この点に関しては、後に述べるように、このピークが結晶領域の分子運動に起因するものと思われ、かつ、

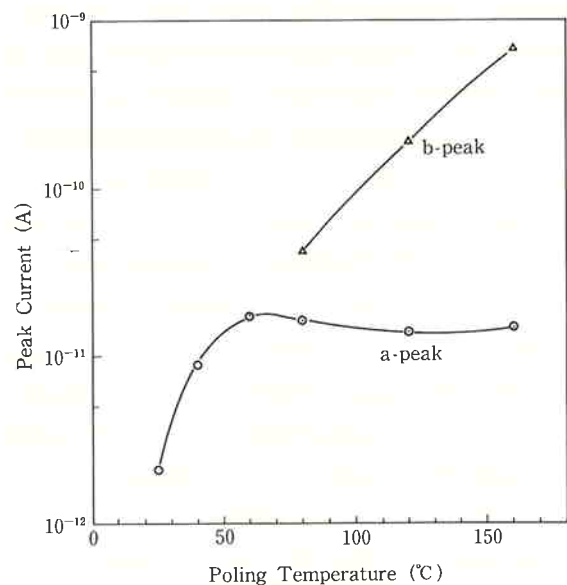


Fig. 9 Poling temperature dependence of the peak current of the a- and b-peak for PHB/PET-LCP pressed film
○, a-peak : △, b-peak

この測定は同一の試料を繰り返し使用したので、その間に熱処理を受けて結晶性が向上し、その結果として、結晶部に関連して発生する電流値は増大したと思われる。

(2) TSC スペクトルと分極電荷

ここで、Fig. 5 に示された TSC スペクトルが、いかなる種類の分極電荷と対応するのかを具体的に検討した。

一般に、熱刺激電流の発生は、前述のように荷電粒子の移動によるものと、配向した双極子の熱緩和によるものとの2つに大別される。得られた TSC スペクトルからこれら2つの要因を分離評価するのは難しいが、東工大の橋本^{7),8)}らは、バイアス電場を印加した TSC 測定法より、この点を可能にしている。これは、従来の TSC 測定と根本的には変わらないが、TSC 測定の昇温時に、わずかながら電場を印加して測定を行う点が異なっている。その電場は、最初にエレクトレットを作製した時と同じ方向に加え、大きさをエレクトレット作製時の1/100程度とした。

橋本らは、このようなバイアス電場の印加によって、不純物イオンや注入電荷などの荷電粒子は、通常の測定とは反対方向に移動するとしている。すなわち、荷電粒子の移動に伴う熱刺激電流は、バイアス電場を加えることによって、本来の測定で得られるものとは、逆の向きに流れることになる。さらに、この程度の電場では配向した双極子の熱緩和は、その影響を受けないとされているので、この方法から、2つの要因を大別できる。

そこで、その結果を、Fig. 10(a), (b) に示す。(a) の図に関しては、前述の Fig. 5 のものと同じであり、(b) の図は、TSC 測定時にバイアス電場を加えたものである。バイアス電場を加える以外は全て同一の実験条件を用いている。この図より、バイアス電場を加えることにより c 成分の電流方向は逆向きになっているが、電流ピークである a および b 成分は、その影響を受けていないことがわかる。このことより、a および b 成分のように TSC スペクトル中に電流ピークを導くのは、LCP 中に存在する配向双極子の熱緩和によるものと思われる。c 成分のように、高温域で温度とともに上昇する電流ピークは荷電粒子の移動によるものと思われる。

(3) TSC スペクトルと分子運動

前述の結果より、PHB/PET-LCP の TSC スペクトルに見られる2つの電流ピーク (a 成分・b 成分) は、いずれも配向双極子の熱緩和によるものと考えられるので、ここでは、この双極子の熱緩和と主鎖の分子運動との対応を検討した。すなわち、LCP 中のいかなる領域

が分子運動を起こすために、電流が流れるのかを a 成分、b 成分のそれぞれについて検討した。

その前に、この LCP の高次構造に関して、書籍、論文などで得られる知見に基づいてその大略を下記に示す。

- 1) この LCP は、液晶性を示す剛直な PHB 成分と、それをつなぐ柔軟な PET 成分が、ブロック的な配列をしている。
- 2) シーケンス分布のブロック性と WAXD パターンの結果より、この LCP には、固体状態で PHB 成分に起因する結晶領域が存在する⁹⁾。
- 3) この LCP の WAXD パターンは、結晶ピークとしては、あまりにブロードであるが、反面、ピークトップが鋭いことから非晶性のものではないと思われる。したがって、この結晶は WAXD でその存在を確認するには、結晶領域の連続性が低すぎる¹⁰⁾ ということであろう。
- 4) 連結部の役目をなす PET 成分は、その配列がブロック的でもその分率が低いため、おそらく結晶化はしていないものと思われる。すなわち、PET 成分は非晶領域を形成するものと考えられる。

以上、この LCP のモルフォロジーを上述のような概

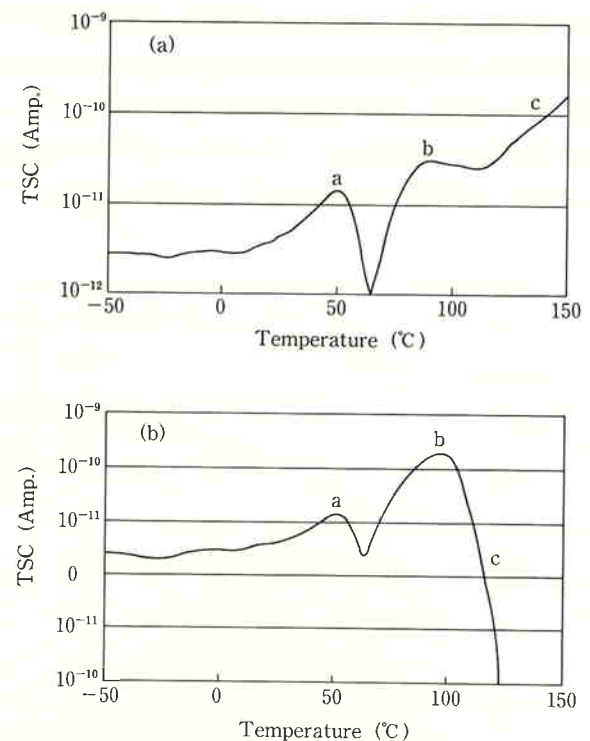


Fig. 10 TSC spectra for PHB/PET-LCP pressed film: (a) without bias field, (b) with a bias field of 5×10^2 V/cm, the bias field was applied in the same direction as the polarization field

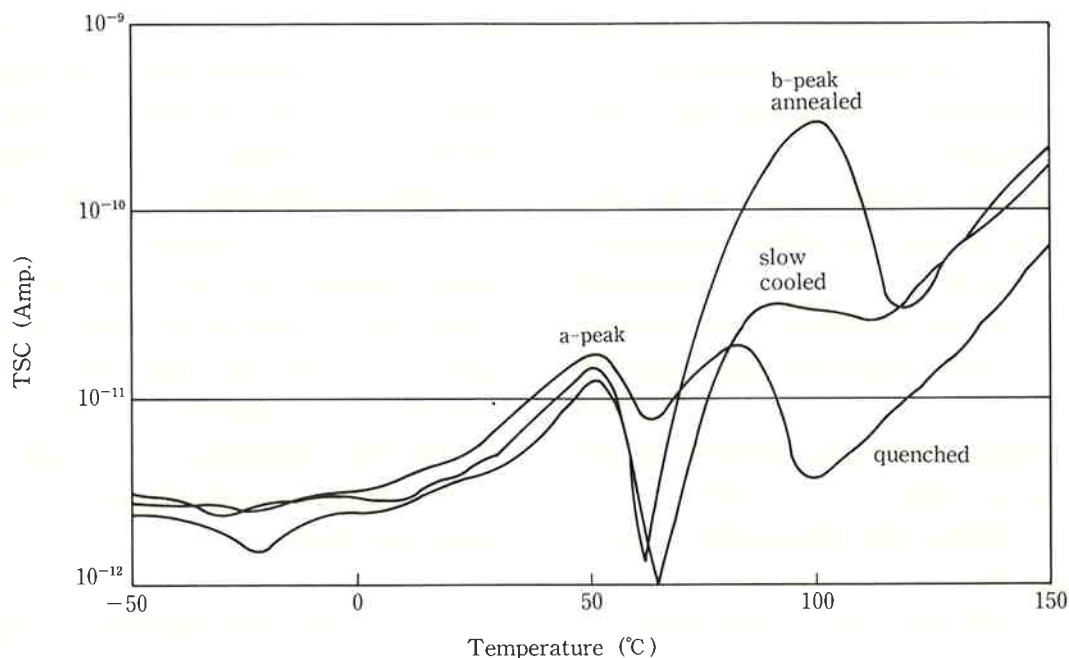


Fig. 11 TSC spectra for PHB/PET-LCP film produced under the different heat history (quenched sample, slow cooled sample, annealed sample)

Table 2 Peak temperature and peak current of the a- and b-peak for PHB/PET-LCP film produced under the different heat history

	peak temperature (°C)	peak current (A)
a-peak		
quenched sample	51.4	1.7×10^{-11}
slow cooled sample	50.6	1.5×10^{-11}
annealed sample	51.0	1.2×10^{-11}
b-peak		
quenched sample	82.8	1.7×10^{-11}
slow cooled sample	90.5	3.2×10^{-11}
annealed sample	98.0	2.9×10^{-10}

念に基づいて捉え、TSC スペクトルの電流ピークと分子運動領域との対応を検討した。

そこで、ここでは、一般の結晶性高分子でいわれるように、試料の熱履歴を変えることで結晶性を制御した試料を作製し、その TSC スペクトルを解析した。具体的な試料として、結晶性の低いものから、液体窒素急冷試料、室温放冷試料、熱処理試料を作製した。

その結果を Fig. 11 および Table 2 に示す。Fig. 11 には各試料の TSC スペクトルを示し、Table 2 には、そのスペクトルから得られた各試料の a 成分および b 成分のピーク温度とピーク電流値を示した。

この結果より、試料の作製条件すなわち結晶性の影響を大きく受けるのは、高温側に存在する b 成分だけであり、結晶性の向上によって、b 成分はピーク温度が上昇し、ピーク電流値が増大することを示している。このことから、高温側の電流ピークに関連するのは結晶部の分子運動であろうと思われ、低温側の電流ピークは非晶部の分子運動に関連するものと思われる。

〔4〕 低温側電流ピークと非晶部の分子運動

ここでは、低温側の電流ピーク (a 成分) と非晶部の分子運動との対応をさらに詳細に検討する。非晶部の分子運動が始まる温度は、すなわち、ガラス転移点に対応するので、DSC 測定でその存在を確認した。

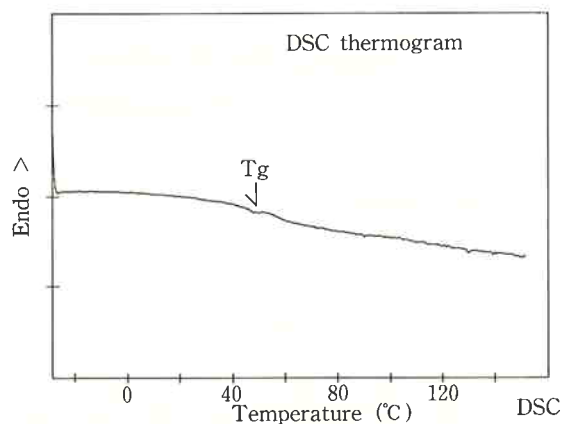


Fig. 12 DSC thermogram of PHB/PET-LCP pressed film recorded at a rate of 2.5°C/min

Fig. 12 に用いた LCP 溶融フィルムの DSC サーマグラムを示した。 T_g 測定の昇温速度依存性を考えて、昇温速度は $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、TSC 測定で用いた速度 ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) とほぼ同等にした。

このグラフより、幾分不明瞭ではあるが、 $40\sim 60^\circ\text{C}$ 付近にガラス転移点の存在を示す比熱の変化が観測された。この温度域は、TSC スペクトルに見られた低温側の電流ピークの温度域に対応するので、このことから低温側の電流ピークは、非晶部の分子運動に起因するものと思われる。

さらに、この LCP 中の非晶部が柔軟な PET 成分から構成されているとの概念にたつて、 $\sim 50^\circ\text{C}$ 付近のこの分子運動を LCP 中の PET 成分の運動によるものとして検討を加えた。

このために、PET ホモポリマーの TSC スペクトルを測定し、LCP の TSC スペクトルと比較することを試みた。そこで、Fig. 13 に PET ホモポリマーの TSC スペクトルを示し、加えて、Fig. 14 には用いた

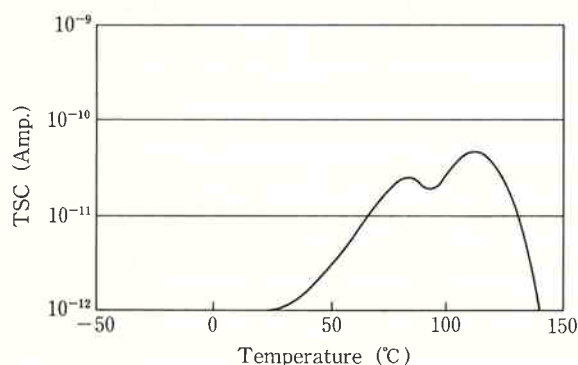


Fig. 13 TSC spectra for PET pressed film (Poling condition: $T_p=160^\circ\text{C}$, $E_p=5\times 10^4$ V/cm, $t_p=15$ min)

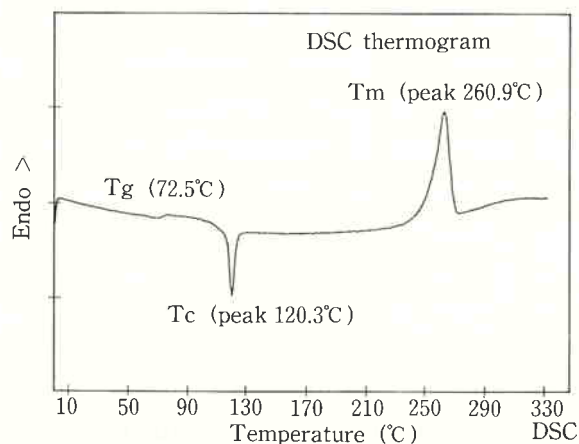


Fig. 14 DSC thermogram of PET pressed film recorded at a rate of $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$

PET の DSC サーマグラムを示した。Fig. 13 の結果より、PET ホモポリマーの TSC スペクトルには、2つの電流ピークが存在している。これを Fig. 14 の DSC サーマグラムの結果と対応させると、TSC スペクトルに見られる低温側の電流ピークは DSC でのガラス転移点と温度域が対応し、高温側のピークに関しては、冷結晶化の温度域と対応する。このうち低温側の電流ピークは、ガラス転移によるものと帰属できそうだが、高温側のピークに関しては、冷結晶化によるものとは考えられない。これは、熱処理によって冷結晶化を完了させた PET にも、高温側に電流ピークが現れるためである。現時点では、この高温側の電流ピークと分子運動との対応が明かではない。

そこで、LCP の TSC スペクトルにおける低温側の電流ピークが、PET 成分から成る非晶部の運動によるものかを検討するわけだが、この点に関しては、PET ホモポリマーの T_g との間に $\sim 20^\circ\text{C}$ の差が存在している。これは PET 成分の連続性の違いによるものと思われる、PET ホモポリマーでは単位の連続性が長いために T_g が高くなるが、LCP 中に存在する PET 成分の連続性は、それに比べてかなり低くなるため、その部分が運動を開始する温度も低温側にシフトするものと思われる。これが、 $\sim 20^\circ\text{C}$ の差となって現れていると考えられる。

同様に、PET 単位の連続性を考慮すると、LCP の TSC スペクトルにおける高温側の電流ピークは、PET ホモポリマーの TSC スペクトル中に見られる高温側のピークと温度域が対応すると考えられる。この点に関しては、PET ホモポリマーの高温側ピークの帰属を解明する必要がある。しかし、前述の結晶性を向上させた LCP 試料の結果より、LCP の TSC スペクトルに見られる高温側のピークは結晶部の運動によるものと思われる、このことからするとこの LCP 中に PET 成分から成る結晶領域の存在が必要になってくる。しかし、DSC や X線回折でもその存在は確認されず、LCP 中に存在する程度の PET 成分の割合では PET 成分から構成される結晶が存在するとは考え難い。このことから、LCP の TSC スペクトルに見られる高温側のピークは PET 成分の運動に関連するものとは考え難い。

この点に関しては、Ulf W. Gedde¹¹⁾ らが、同組成の液晶ポリマーに関して、誘電緩和の温度分散を測定することによって、その分子運動性を評価しているが、彼らは、 60°C と 85°C に束縛状態の異なる PET 領域の分子運動に関連する2つのガラス転移が存在するとしてい