

プロピレン・ランダム共重合体薄膜から成長した単結晶モルフォロジーと結晶系の関係

広大院総科¹・東洋紡² ○田口 健¹・藤川 知典¹・戸田 昭彦¹・今井 徹²・山田 浩司²

【緒言】 アイソタクチック・ポリプロピレン (iPP) は結晶化条件によって複雑な結晶多形挙動を示す。大気圧下で融液から冷却して結晶化させると、通常 α 相と呼ばれる結晶相が形成されるが、高圧下で結晶化させた場合には γ 相という結晶多形が出現することが知られている。 γ 相の結晶内では、分子鎖軸をほぼ直交させたレイヤーが交互に積層しており、通常の高分子結晶には見られない特異な結晶構造を有している[1]。 γ 相の結晶 (γ 晶) は折り畳み鎖ラメラ晶を形成するのか、するとすればどのように形成するのかは大変興味深い問題である。 γ 晶が形成されるのは高分子量 iPP 試料においては高圧下においてのみだが、低分子量オリゴマーや、高分子量でも少量のエチレン成分をメタロセン触媒で共重合したランダム共重合体試料では常圧下でも γ 晶を形成することが知られている。

本研究では、メタロセン触媒を用いて合成されたプロピレン-エチレン・ランダムコポリマー試料 ((P-E)RCP) を用いて γ 晶の結晶成長機構を研究する。結晶成長の研究には、成長速度とともに単結晶形態の観察が欠かせない。通常、バルク試料を融液結晶化するとラメラ晶の集合体である球晶が形成されるため単結晶形態の観察が困難となるが、厚さ数 μm 以下の薄膜を用いることで iPP の α 晶単結晶の成長とその形態変化を詳細に観察することが可能となることが報告されている[2]。そこで本研究においても、(P-E)RCP 薄膜からの等温結晶化における結晶成長過程と単結晶形態の詳細な観察を行い、その成長温度変化から、コポリマー試料における結晶多形形成機構、特に γ 相の結晶化メカニズムを明らかにしたい。

【実験】 試料には (P-E) RCP 試料 ($M_w = 260 \times 10^3$, $M_n = 68 \times 10^3$, エチレン分率=4.7 mol%) を用いた。1.0wt% の p-キシレン溶液をガラス基板上にスピコートして 140°C で溶媒を揮発させ、厚さ 50nm 程度の薄膜を作製した。薄膜をホットステージ (Mettler FP-82) 上で 180°C 2分間融解させた後、結晶化温度 ($100^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$) で等温結晶化させた。成長過程は光学顕微鏡 (Nikon LV-100) の位相差顕微鏡法を用いてその場観察を行った。約 -30°C で急冷して成長を停止させた後、冷却時に形成される微結晶や残った非晶部を $70^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ の p-キシレン溶媒を用いて除去した。単結晶モルフォロジーの詳細を原子間力顕微鏡 (AFM, Seiko SPI3800) と透過型電子顕微鏡 (TEM, JEM-2010) を用いて調べた。また、比較のため同様に結晶化させた (P-E) RCP バルク試料の X線広角回折 (WAXD) 実験を行い γ 晶分率の結晶化温度依存性も調べた。

Morphology and crystal phase of propylene-ethylene random copolymer crystals in thin films

Ken TAGUCHI,¹ Akinori FIJIKAWA,¹ Akihiko TODA,¹ Toru IMAI,² and Koji YAMADA²

¹Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8521, JAPAN; ²Inuyama Films Technology Center, Toyobo Co., Ltd., Inuyama 484-8508, Japan)

Tel: +81-82-424-6538, Fax: +81-82-424-0757, E-mail: ktguchi@hiroshima-u.ac.jp

Key Word: polypropylene/ random copolymer/ thin film / crystal growth / polymorphism

Abstract: We investigate the crystal growth in thin films of high molecular weight propylene-ethylene random copolymer ($M_w = 260\text{k}$, ethylene 4.7 mol%), which in bulk state crystallizes mostly into γ -phase in slow-cooling process. In thin films crystallization, two types of crystal morphology are observed; elongated lozenge shape and curved crosshatch structure. We report the temperature dependence of these two types of morphology and discuss the relevance to the crystal polymorphism and in particular to the γ -phase fraction in the bulk samples.

【結果・考察】 Figure.1 に WAXD より決定したコポリマーバルク試料中の γ 晶分率（結晶化度%）の成長温度依存性を示す。 γ 晶分率は107°C付近でピークを示し90%以上に達する。次に、110°Cと115°Cで結晶化させた薄膜試料の光学顕微鏡像を Figure.2 に示す。薄膜から成長する結晶には主として2種類のモルフォロジーが観察される。1つは菱形状の形状をしており、iPP で観測される α 晶の単結晶[2]に似ている。もう一方は線状の結晶が多数分岐したような構造をしている。AFM で観察したこれら2種類の結晶モルフォロジーの詳細を Figure.3 に示す。

この AFM 像から、後者の分岐結晶は、曲がった針状晶が互いにほぼ直交して重なった構造をしていることが分かる。これは、iPP の α 晶間のエピタキシーを原因として現れるいわゆるクロスハッチ構造に相当すると考えられる。が、通常クロスハッチ構造は直線状結晶からなる点で異なる。曲がった針状晶からなるクロスハッチ構造はこのコポリマー試料に特有と見られる。

では γ 晶はどこに存在するのか。菱形状結晶とクロスハッチ構造の割合は結晶化温度に依存して変化する。実際、110°Cでは菱形状結晶の割合が比較的多いが (Fig.2 (a))、115°Cではクロスハッチ構造の割合が増加している (Fig.2 (b))。100~110°Cの範囲では主として菱形状結晶が観測されており、バルク試料における γ 晶分率 (Fig.1) との関連を考慮すると、菱形状結晶が主として γ 晶、曲線状クロスハッチ結晶が α 晶に対応していると見られる。実際、TEMによる電子線回折(ED) (Fig. 4) の解析から、クロスハッチ構造は α 晶、菱形状結晶は γ 晶であることが分かり、このような菱形状の単結晶的なモルフォロジーが γ 晶によってどのように構成されるのか興味深い。ED 解析の詳細、結晶成長の温度変化、 γ 晶形成モデルについて報告する。

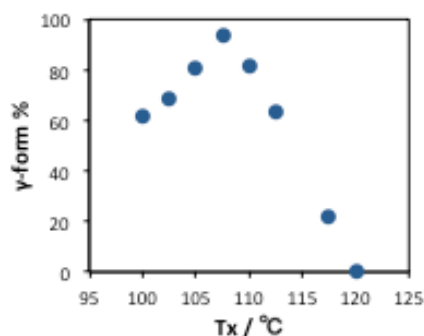


Figure.1 The percent γ crystallinity vs. crystallization temperature, T_x , determined by X-ray Diffraction for (P-E) RCP bulk samples.

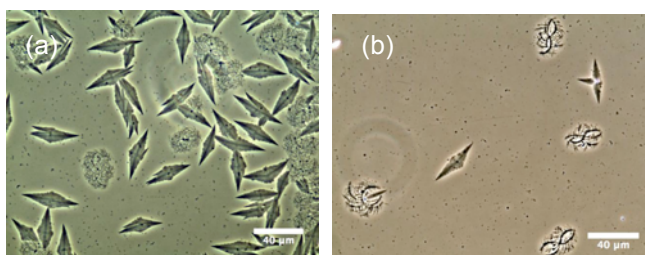


Figure.2 Phase-contrast optical microscope images of (P-E)RCP crystals grown in 50 nm thin films at (a)110°C for 1hr and (b)115°C for 4hr. Scale bars are 40 μm .

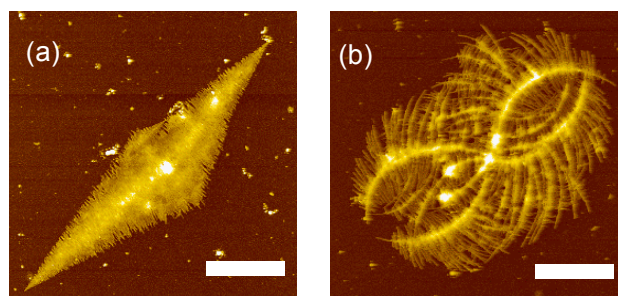


Figure.3 AFM height images of propylene-ethylene random copolymer crystals grown at 115°C for 1hr in ca. 50 nm thin film. Scale bars are 10 μm .

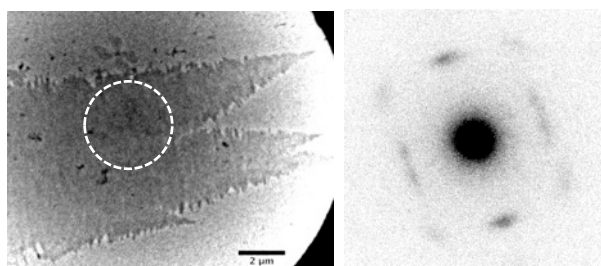


Figure.4 TEM bright image of (P-E)RCP crystal grown at 110°C in the thin films (left) and the selected area electron diffraction pattern (right). The selected area is shown in left image by a dotted circle.

[1] Brückner, S.; Meille, S. V. *Nature* **1989**, 340, 455–457

[2] Yamada, K.; Kajioka, H.; Nozaki, K.; Toda, A. *J. Macro. Sci. -Physics* **2011**, 50, 236–247