

シンジオタクチックポリプロピレンの結晶成長機構の解明

京大院人・環 ○小西隆士・田所大輔・阪辻和希・宮本嘉久

【緒言】 結晶性高分子を熔融状態から結晶化させると、数十 nm 程度の厚さのラメラ構造が形成され、それらが積層することにより、数十 μm 程度の球晶を形成する。このラメラ厚 ℓ と融点 T_m の関係は Gibbs-Thomson の関係より、

$$\ell = \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta H_m (T_m^0 - T_m)} \quad (1)$$

となる。ここで、 σ_e : 折りたたみ面の表面エネルギー、 ΔH_m : 潜熱、 T_m^0 : 平衡融点。また、ラメラ結晶の厚さは結晶化温度 T_c が高くなると厚くなり、経験的に以下の式

$$\ell = \frac{C}{(T_m^0 - T_c)} + \delta\ell \quad (2)$$

に従うことが知られている。ここで、 C : 定数、 $\delta\ell$: 余剰長さ。また、球晶の成長速度は温度が融点に近づくと遅くなり、また、ガラス転移温度に近づいても遅くなる。このような高分子結晶成長機構は二次核形成成長のモデルである Lauritzen- Hoffman モデル (LH モデル) で説明されており、成長速度 u の温度依存性については以下の式

$$u = u_0 \exp\left(-\frac{D_0 T_V}{T - T_V}\right) \exp\left(-\frac{K T_m^0}{k_B T (T_m^0 - T)}\right) \quad (3)$$

で表される。ここで、 T_m^0 : 結晶の平衡融点、 T_V : Vogel 温度、 K : 核形成因子、 D_0, u_0 : 定数。

LH モデルに代表されるような熔融状態から直接結晶二次核が生成する結晶成長過程に対して、ある温度 (T_x) 以下で中間状態を経由する機構の存在が Keller や Strobl らによって提案された[2,3]。この中間相を経由する結晶化モデルは、 T_x 以下の結晶ラメラの厚さの温度依存性から見積もられる平衡融点 T_m^0 が、 T_x 以上の依存性から見積もられる平衡融点よりも十分に高くなる実験結果に基づいている[2,3]。さらに Strobl らは中間相を経由することで結晶成長速度の温度依存性から見積もられる平衡融点は実際の平衡融点よりも低くなるとしている[3]。

我々もこれまでポリブチレンテレフタレート (PBT) を用いて結晶化の実験を行ってきた[4]。その中で、結晶サイズの温度依存性から、PBT でも T_x 以下で中間相を経由する結晶化機構が存在する可能性を示し、 $T_x = 208^\circ\text{C}$ となることを示した。また、成長速度でも T_x を境に変化することを確認している。本発表では、シンジオタクチックポリプロピレン (sPP) を用いて、メルト結晶化過程および融解過程について、光学顕微鏡観察・広角/小角 X 線散乱 (WAXD/SAXS) 法・DSC 測定法を用いることで、ラメラ厚の温度依存性と結晶成長速度の温度依存性に着目した実験を行い、結晶化機構を明らかにすることを目的とする。

【実験】 本実験では sPP (Aldrich 社製) を用いた。各試料は平衡融点より高い温度 (200°C) で融解させた後、様々な結晶化温度 T_c ($50\text{--}110^\circ\text{C}$) で等温結晶化させ、その等温過程を光学顕微鏡 (Nikon ECLIPSE ME600) により観測した。また、等温結晶化させた試料の昇温過程 (10 K/min) について DSC 測定 (Shimadzu DSC-60) および広角/小角 X 線散乱 (WAXD/SAXS) 測定を行った。WAXD/SAXS 測定は SPring-8 の BL40B2 (波長: 0.9 \AA , カメラ距離: 約 100mm (WAXD) / 約 1500mm (SAXS)) を利用し

た。

【結果・考察】

Figure 1 に sPP の球晶の成長速度の T_c 依存性を示す。また、式(3)は以下の式

$$\ln u / D = \ln u_0 - \frac{KT_m^0}{k_B T (T_m^0 - T)} \quad (4)$$

のようになる。ここで、 $D = \exp(-D_0 T_V / (T - T_V))$ 。sPP の成長速度の温度依存性に対する $\ln(u/D)$ vs. $1/T(T_m^0 - T)$ プロットを Figure 2 に示した。成長速度の T_c 依存性を解析するために、SAXS より求めたラメラ厚の温度依存性を調べ、式(1)より平衡融点を求めると 150°C となり、また、 $D_0 T_V = 1500 \text{ cal/R}$ 、 $T_V = T_g - 30 \text{ K} = -30^\circ\text{C}$ とした。(R : 気体定数、 T_g : ガラス転移温度)。Figure 2 より $T_m^0 = 150^\circ\text{C}$ の場合には $T_c > 100^\circ\text{C}$ しか直線を示せず、 $T_c < 100^\circ\text{C}$ の場合には $T_m^0 = 130^\circ\text{C}$ を仮定すると、もっともらしい直線が二本引くことができた。この二本の直線は $T_c = 80^\circ\text{C}$ で交差する。

Figure 2 の解析結果より成長速度を計算したものが Figure 1 の曲線であり、実験結果をよく再現している。本発表ではこれらの結果の原因について、ラメラ厚の温度依存性の実験結果も含めて、中間相を経由する結晶化モデルを用いて考察をする予定である。

【謝辞】 本研究の一部は科学研究補助金（若手研究(B)）(21740311)により実施された。

- [1] Hoffman, J. D.; Davis, G. T.; Lauritzen, J. I., Jr. The rate of crystallization of linear polymers with chain folding. In *Treatise on Solid State Chemistry*; Hannay, N. B., Ed.; Plenum: New York, 1976; Vol. 3, Chapter 7, pp 497.
- [2] Keller, A. et al. *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 2579–2604
- [3] Strobl, G; Cho T. Y. *Eur. Phys. J. E* **2005**, *18*, 295.
- [4] Konishi, T.; Sakatsuji, W.; Fukao, K.; Miyamoto, Y. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 132102.
- [5] Konishi, T.; Sakatsuji, W.; Miyamoto, Y. *Polymer Preprints, Japan* **2014**, *63*, 5087

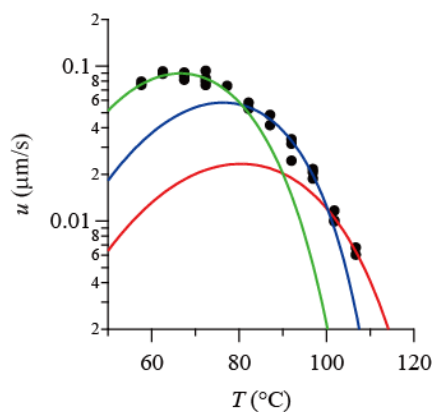


Figure 1. Temperature dependence of the growth rate of the isothermally crystallized sPP.

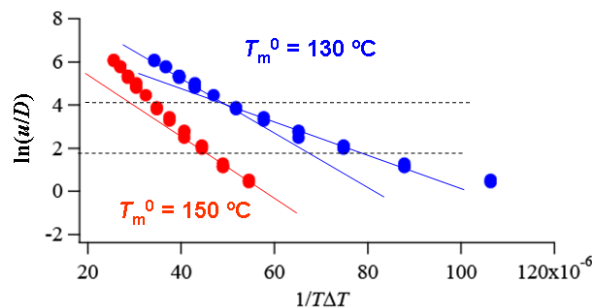


Figure 2. $\ln(u/D)$ vs $1/T(T_m^0 - T)$ plot for the growth rate of the isothermally crystallized sPP.