

# プロピレン共重合体の球晶成長と結晶多形

広大院総合科・田口健

【緒言】ポリプロピレン(PP)結晶には $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 等の結晶多形が存在する。その中でも特徴的な構造を有するのが $\gamma$ 晶である。 $\gamma$ 晶では一対の平行な $3_1$ らせん分子鎖が交互に約 $80^\circ$ 軸を傾けて積層した高分子結晶では他に類をみない特異な結晶構造をとる<sup>[1]</sup>。 $\gamma$ 晶は高圧下において形成されることが知られているが、常圧下においても低分子量試料、立体規則性や共重合体等の欠陥が少量導入された試料において形成される。これらのことは $\gamma$ 晶形成にはその特異な結晶構造と折り畳み構造とのエネルギー的競合が関連していると見られ、その結晶化機構と高次構造形成過程は大変興味深い。このことから、 $\gamma$ 晶形成にはその特異な結晶構造と分子鎖折り畳み構造のエネルギー的競合が強く関連していると見られ、その結晶化機構と高次構造形成過程は大変興味深い。我々はこれまで、高分率で $\gamma$ 晶を形成するプロピレン-エチレン・ランダム共重合体 ((P-E)RCP) 超薄膜における単結晶成長を観察し、 $\gamma$ 晶が針状 $\alpha$ 晶(010)側面からエピタキシャル的に成長することを見出した<sup>[2]</sup>。本研究では、このような(P-E)RCPバルク試料中での球晶形成過程を探るため、バルク試料の等温結晶化時分割X線測定と、薄膜(厚さ数 $\mu\text{m}$ )から成長させた球晶のマイクロビームX線回折測定を行い、等温結晶化中の $\gamma$ 晶分率時間変化と、球晶の $\gamma$ 晶分率・方位分布から、結晶多形と球晶形成機構の関係を探る。

【実験】試料として高分率で $\gamma$ 晶を形成するプロピレン-エチレン共重合体 ( $M_w = 260 \times 103$ ,  $M_w/M_n = 3.8$ , エチレン分率 = 4.7 mol%) を用いた。この試料の $\gamma$ 分率は結晶化温度に依存し(図1)、 $107.5^\circ\text{C}$ 付近でピークの約94%に達する。厚さ約0.4mmの試料の等温結晶化時分割X線測定をSPring-8 BL40B2にて行った。また、p-xylene溶液から作製した厚さ約 $10\mu\text{m}$ のキャスト膜から作製した球晶 ( $T_x = 110 \sim 117.5^\circ\text{C}$ ) のマイクロビームX線回折測定(ビームサイズ:  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ ) をSPring-8 BL03XU (FSBL) において行った。

【結果・考察】図2に $115^\circ\text{C}$ 等温結晶化の時分割X線測定から得られた $\gamma$ 晶分率の時間発展を示す。各結晶化時間における $\gamma$ 晶分率は $\gamma$ 晶固有の $\gamma(117)\text{X}$ 線反射強度ピークの高さ( $H_\gamma$ )

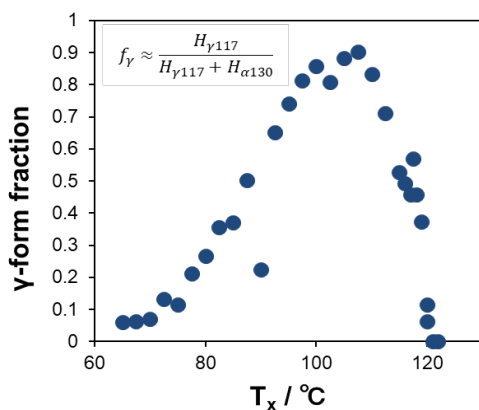


Fig. 1. The  $\gamma$  fraction,  $f_\gamma$  vs. crystallization temperature  $T_x$  of the (P-E)RCP sample.

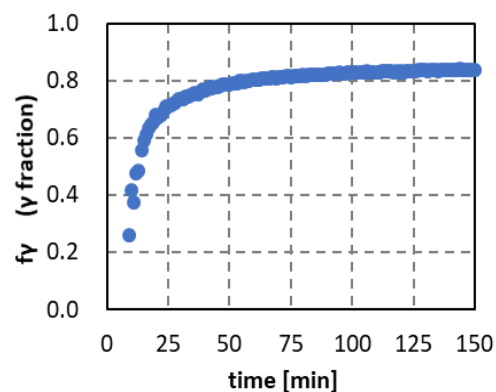
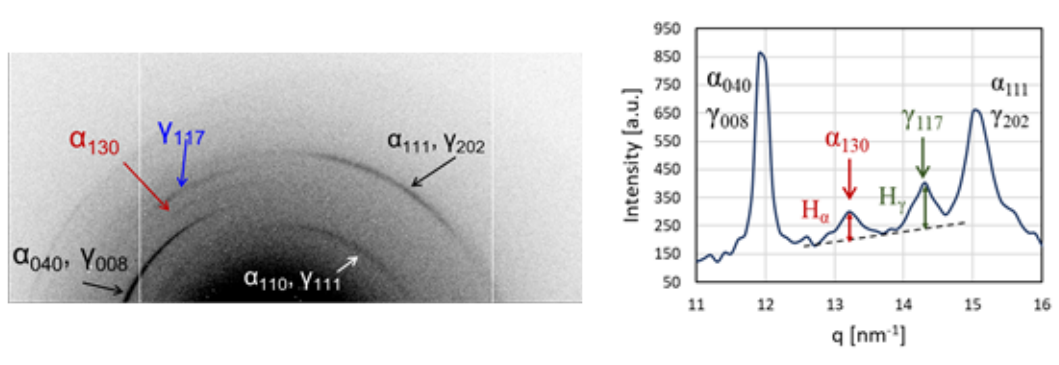


Fig. 2. The time development of  $\gamma$  fraction of (P-E)RCP during isothermal crystallization at  $115^\circ\text{C}$ .

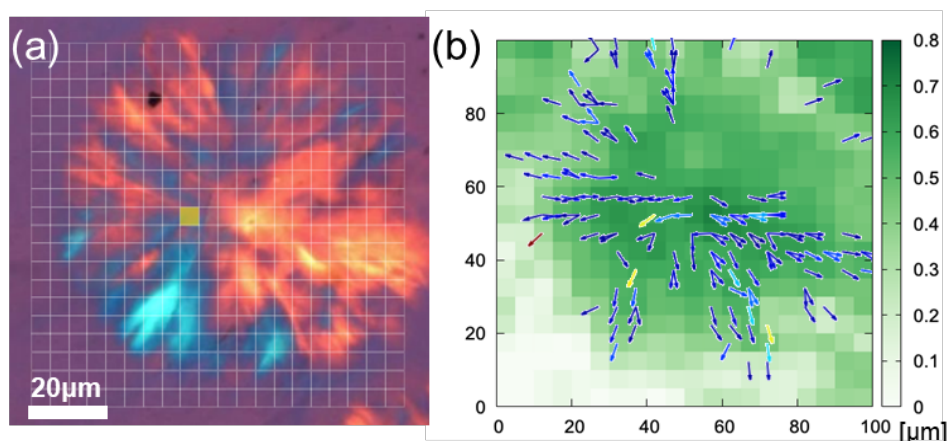
と  $\alpha$  晶固有の  $\alpha(130)$  反射ピークの高さ ( $H_\alpha$ ) の比から  $f_\gamma = H_\gamma / (H_\gamma + H_\alpha)$  <sup>[3]</sup> で見積もった (図 3)。 $\Gamma$  晶分率は結晶化初期には低く、結晶化の進行につれて増大して最終値に漸近していく。結晶化中のこのような  $\gamma$  晶分率増大は、結晶化温度に依らず観察された。

次に、図 4(a) に示す球晶 ( $T_x = 115^\circ\text{C}$ ) 中の一つの領域 (黄色) からマイクロビーム X 線回折測定によって得られた広角 X 線回折 (WAXD) パターン、及びその X 線強度プロファイル  $I(q)$  ( $q$ : 散乱ベクトル) を図 3 に示す。さらに、図 4(a) 中に示されたメッシュ全領域 ( $5\mu\text{m}^2; 20 \times 20$ ) から得られた WAXD パターンと  $I(q)$  から決定した、 $\alpha$  晶の  $a$  軸方位 (針状晶方向、矢印) と  $\gamma$  晶分率 (緑色濃度) の 2 次元空間マップを図 4(b) に示す。 $\alpha$  晶が球晶中で動径方向に成長していることを確認できることに加え、 $\gamma$  晶分率が球晶中心付近で高く周縁部に近づくにつれて低くなっていくことが明らかとなった。

続いて  $\alpha$  晶と  $\gamma$  晶の局所的な方位関係を明らかにするため、図 5 に WAXD パターンにおける  $\alpha(130)$  反射と  $\gamma(117)$  反射の現れる方位角  $\chi$  の相関関係を示す。両反射は常にほぼ同じ方位角に現れていることから、針状  $\alpha$  晶の (010) 側面からエピタキシャル的に  $\gamma$  晶が成長した場合の方位関係が球晶中においても維持されていることが示唆される。

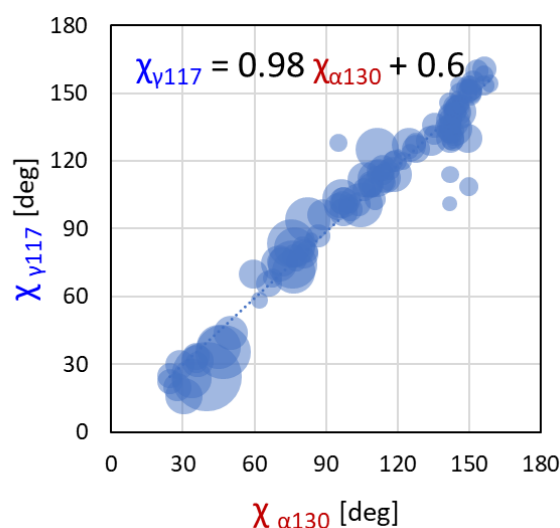


**Fig. 3.** WAXD pattern(left) and X-ray intensity profile,  $I(q)$ (right), obtained from the yellow area of fig. 4(a)



**Fig. 4.** (a) Polarized-optical micrograph of the spherulite isothermally crystallized at  $115^\circ\text{C}$  for 62 min. The overlapped mesh with  $20 \times 20$   $5\mu\text{m}$  squares represents the areas scanned by microbeam. (b) The distribution map of  $\gamma$ -fraction (green concentration) and the direction of  $a$ -axis of  $\alpha$ -crystals determined by WAXD patterns and  $I(q)$  at each mesh points.

本研究における(P-E)RCPバルク試料の観察結果と、超薄膜からの単結晶成長の観察結果<sup>[2]</sup>を総合すると、以下の様な球晶成長機構が考えられる。まず、中心から成長速度の速い針状 $\alpha$ 晶が動径方向に成長して球晶の骨格を形作っていく。その針状 $\alpha$ 晶の(010)側面から、成長速度の遅い針状 $\gamma$ 晶が $\alpha$ 晶に対して垂直に順次遅れて成長し、針状 $\alpha$ 晶間の隙間を埋めていきながら球晶が形成されていく。針状 $\alpha$ 晶は分岐しながらもほぼ1次元的に成長していくのに対し、その側面から成長する $\gamma$ 晶は2次元的に増大していくため、球晶成長につれて $\gamma$ 晶分率は増大していく。球晶成長先端付近では $\gamma$ 晶の成長の遅れのため $\gamma$ 晶分率が相対的に低い状態であり、球晶同士が衝突した後も遅れて成長する $\gamma$ 晶によって $\gamma$ 晶分率の増大が継続する。 $\gamma$ 晶分率の増大には成長中に分別された低分子量成分による $\gamma$ 晶2次結晶化による寄与等の可能性もある<sup>[4]</sup>が、基本的にはこのような球晶成長機によって成長中の $\gamma$ 晶分率の増大や、球晶周縁部における $\gamma$ 晶分率の低下が説明できるであろう。



**Fig. 5.** The relation between azimuthal angles of the  $\alpha(130)$  and  $\gamma(117)$  reflections in the WAXD patterns obtained from the each scanned point of the spherulite of fig. 4

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

[2] Taguchi *et.al*, *Polymer Preprints, Japan* **65**, 2 (2016) 1Pa023

[3] A. Turner-Jones, *Polymer* **12**, 487 (1971)

[4] K. Nozaki *et.al*, *J. Macromol. Sci. Pt B—Physics*, **B42**, 3&4, 697-707(2003)