

シンジオタクチックポリプロピレンにおける 微結晶凝集体形成を伴う高分子結晶化のキネティクスについて

京大院人・環 小西隆士

【緒言】 高分子の結晶成長機構はこれまで様々な研究が行われている [1]。最近、我々はポリトリメチレンテレフタレート (PTT) のガラス転移温度 (T_g) 付近での結晶化過程で密度ゆらぎが起こることを SAXS 測定によって明らかにした [2,3]。この結晶化過程では数 nm の微結晶 (ノジュール結晶) が凝集体 (クラスター) を形成し、そのクラスター領域を広げることで進行する [2,3]。ゆらぎの原因はクラスターによる相関であり [2]、そのクラスター形成機構は均一核生成・成長機構である [3]。

本研究ではシンジオタクチックポリプロピレン (sPP) の T_g 付近でのメルトおよびガラス結晶化過程について小角/広角 X 線散乱測定 (SAXS/WAXD) 測定を行うことで、クラスター形成のキネティクスを明らかにし、その形成メカニズムについて検討する。

【実験】 本実験では、融点 (T_m) が 126°C 、 T_g が 0°C (DSC 測定) の sPP (Sigma-Aldrich 社より購入) を用いた。メルト結晶化として、sPP を 200°C で融解させた後、結晶化温度 $T_c = 5^\circ\text{C}$ へ急冷させ、その結晶化過程について SAXS/WAXD 同時測定を行った。ガラス結晶化として、 200°C で融解させた後一旦 -30°C に急冷することでガラス状態を形成させ、その後 $T_c = 5^\circ\text{C}$ での結晶化過程の測定を行った。これらの急冷は二段ブロック型の温調 (Linkam LK300) を用いて行った。X 線実験は SPring-8 BL40B2 で行った。WAXD は波長 $\lambda: 1.2 \text{ \AA}$ 、カメラ距離: 約 100 mm で行い、SAXS は約 4000 mm のカメラ長を用いた。散乱ベクトルの大きさは $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ (θ は散乱角) とした。

【結果・考察】 Figure 1 に sPP をメルト結晶化 $T_c = 5^\circ\text{C}$ で等温結晶化させた際の SAXS の時間変化を示す。散乱強度 $I_{\text{sub}}(q)$ は $t_c = 0 \text{ sec}$ の散乱強度との差強度を示している。 $q = 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にショルダーをもった揺らぎが観測され、時間がたつにつれ、低角側の強度 $I_L(q)$ が増大し、50 min 付近で極大を迎え、その後減少する。一方、広角側の $q = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にもショルダーピークが現れ、その強度 $I_H(q)$ は時間と共に単調増大する。これらの結果は PTT で見られた微結晶クラスターを伴う結晶化と同じ現象であるが、成長キネティクスは通常の均一核生成では説明できない。そこで急冷時に核生成を考慮した均一核生成モデルを検討し、実験結果との比較を行う。

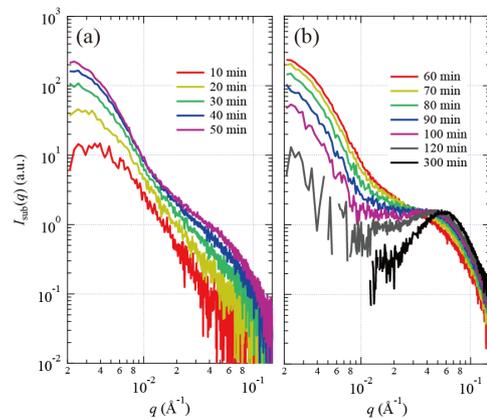


Figure 1. The time-dependence of $I_{\text{sub}}(q)$ in sPP isothermally crystallized at $T_c = 5^\circ\text{C}$ from the melt (a) until 50 min and (b) after 60 min.

[1] Hoffman, J. D. et al. 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] Konishi T. et al. *Phys. Rev. Materials* **2018**, 2, 105602.

[3] Konishi T. et al. *Phys. Rev. Lett.* **2022**, 128, 107801.