

アイソタクチックポリプロピレン超薄膜における結晶成長

広大院総科 ○野田遥平・田口健・戸田昭彦

【緒言】 アイソタクチックポリプロピレン(iPP)は、側鎖のメチル基が分子鎖軸に対して常に同じ向きに配置されている。そのため高い結晶性をもち、汎用プラスチックとして幅広い用途で使用されている。このような結晶性高分子では、結晶による高次構造が材料の物性を支配するので結晶化機構の理解は重要である。

結晶性高分子の超薄膜の結晶化では、結晶成長速度の低下やモルフォロジーの変化が観察されている^{1, 2)}。iPPは結晶化条件により複雑な結晶多形挙動を示すことが知られており、超薄膜での結晶化の振る舞いがどうなるかは興味深い。本研究では、アイソタクチックポリプロピレン(iPP)の超薄膜領域における結晶成長速度・モルフォロジーの膜厚依存性、超薄膜中での結晶化メカニズムを明らかにすることを目的とする。

【実験】 試料は、iPPホモポリマー(M_w=362,000 Mw/Mn=6.8 [mmmm]=97.8)を用いた。0.05wt%~1.0wt%のp-キシレン溶液をガラス基板上にスピコートし150°Cで揮発させることで薄膜を作製した。結晶成長速度・モルフォロジーおよび膜厚の測定には光学顕微鏡の位相差法、原子間力顕微鏡(AFM)、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた。結晶成長させる際には、顕微鏡用ホットステージを用いて、170°Cで1分ほど融解させたあと、結晶化温度(130°C、135°C)で結晶化させた。

【結果・考察】 Figure.1に結晶成長速度の膜厚依存性を示す。iPPにおいても膜厚低下に伴い結晶成長速度が低下しているのが分かる。また、膜厚の低下に伴い、モルフォロジーの変化も観察された(Figure.2)。また、TEMによる電子線回折の結果より、得られた円盤状の結晶(Figure.2-a)は中心部から方位の異なるflat-onなα晶単結晶が核形成し成長したものと考えられる。

膜厚の低下に伴い、溶融体中の分子鎖拡散の低下がもたらされる。その結果、バルク中とは異なる挙動を示すと考えられる。

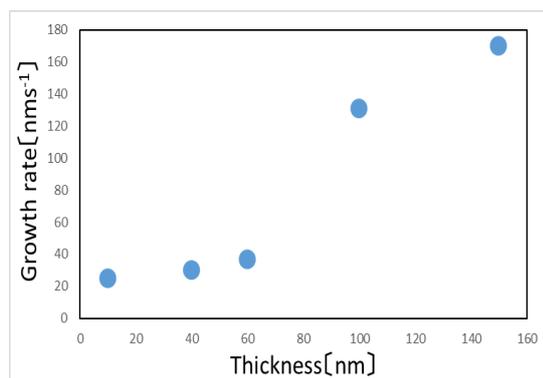


Figure.1 crystal growth rate vs film thickness

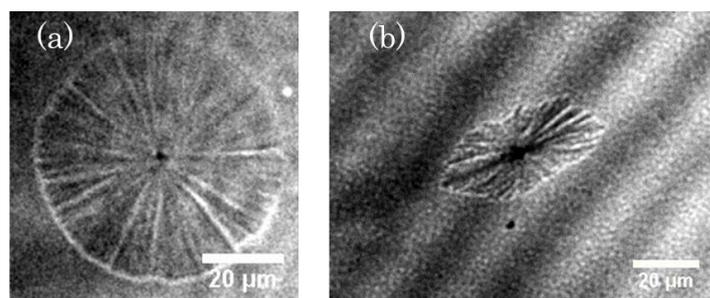


Figure.2 Phase-contrast optical microscope images of iPP crystals grown (a) in 150nm thin films at 130 °C and (b) 50nm thin film at 135°C

(1)K.taguchi,et al., Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 45:1141–1147, 2006

(2)Dalnoki-Veress, et al.,Polym.Sci.,39,2615-2621(2001)