

プロピレン・コポリマーの結晶多形とラメラ積層構造

広大院総科 田口 健

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

【緒言】 アイソタクチック・ポリプロピレン (iPP) にはいくつかの結晶多形が存在する。3₁らせん分子鎖軸が平行にパッキングした α 相・ β 相の他、分子鎖軸が約 80° 傾いた層が交互に積層する特異な結晶構造 (γ 相) が存在する (図 1)。 γ 晶の形成は、 α 晶の (010) 面における側鎖メチル基の交互嵌合 (interdigitation) によるエピタキシャル成長の一種と考えられているが、本質的には α 晶で観察されるクロスハッチ構造形成原因と同様と考えられる。常圧下の結晶化において γ 相が出現するのは、共重合成分や立体規則性などの少量の欠陥が分子鎖中に導入された試料においてであることが知られている。つまり、このような系における γ 晶形成には分子構造が大きな影響を及ぼしていることを示している。また、その結晶構造の特異性にもかかわらず γ 晶もラメラ構造を取ることが報告^[1]されており、分子鎖中に導入された欠陥がラメラ晶における分子鎖の折りたたみと γ 晶形成に重要な役割を果たしていると予想されているが、その詳細は未だ解明されているとは言えない。

我々は最大 90% 以上の γ 相分率を示すプロピレン-エチレン・ランダム共重合体 ((P-E)RCP) 試料を用いて γ 晶の形成メカニズムを探ってきた。薄膜からの結晶成長では、 α 針状晶の側面から垂直に針状 γ (ラメラ) 晶が成長することで菱形状の結晶が単結晶的に成長することや、edge-on α 晶が曲線状に成長しながら特異なクロスハッチ構造を形成することも見出した

(図 1) ^[2]。本研究ではこの高い γ 相分率を示す (P-E)RCP バルク試料中のラメラ積層構造を明らかにするため、小角 X 線回折 (SAXD) 測定と透過型電子顕微鏡 (TEM) 直接観察を行い、その両者の関連性を調べた。

【実験】 メタロセン触媒によって合成された (P-E) RCP ($M_w = 260 \times 10^3$, $M_w/M_n = 3.8$, エチレン分率 = 4.7 mol%) を試料として用いる。メタロセン触媒による合成では、共重合成分 (エチレン) がほぼ均等に導入されることが知られている。この試料は 65~120°C の結晶化温度 (T_x) 範囲で γ 晶が形成され、107°C 付近で γ 晶分率は 90% を超える (図 2)。カバーガラスで挟んだ熔融加圧試料を 180°C で 2 分間融解させた後に 65~120°C の範囲で等温結晶化させ、約 30°C で急冷して成長を停止させた。得られた試料の SAXD 測定 (Rigaku Nano-Viewer) を行い長周期の結晶化温度変化を調べ

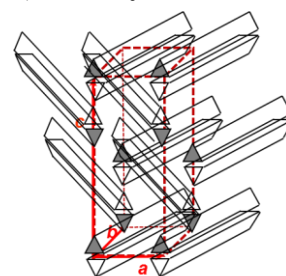


Figure.1 The crystal structure of γ phase; chain stems alternate their orientations in every two stem layers

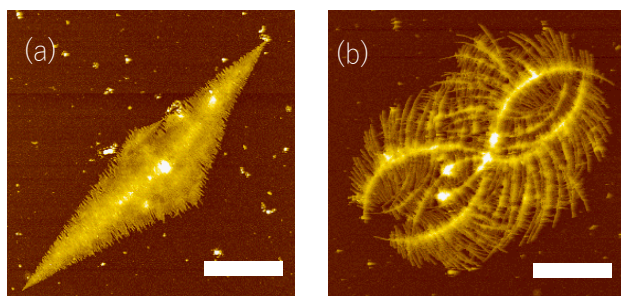


Fig. 2. AFM height images of propylene-ethylene random copolymer crystals grown at 115°C for 4hr in ca. 50 nm thin film. Scale bars are 10 μ m.

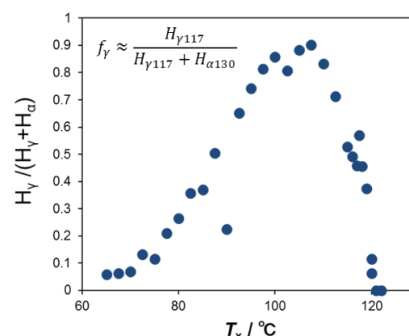


Fig. 3. The γ contents of (P-E) RCP bulk samples vs. T_x . The γ contents were estimated from the relative heights of WAXD peaks measured at $T_x - 10$ °C respectively.

た。[2]。また四酸化ルテニウムで染色した後にマイクロトームで約 100 nm の超薄切片を作製し、TEM 観察 (JEOL JEM-2010) によるラメラ積層構造の直接観察を行った。

【結果・考察】 各成長温度で得られた SAXD プロファイルを図 4 に示す。また、SAXD プロファイルから計算した密度相関関数 $K(z)$ を元に二層モデルで評価した長周期 d_{ac} 、結晶厚さ d_c 、非晶厚さ d_a 、の成長温度依存性を図 5 に示す。成長温度の上昇に伴って長周期 d_{ac} と非晶厚さ d_a は増加するものの、結晶厚さ d_c は厚さ 3~4nm であまり変化の無いという結果が得られた。

超薄切片の TEM 像を図 6 に示す。 γ 晶分率が約 90% (107.5°C) の試料 (図 6 左) の TEM 像から、 γ 晶もラメラ積層構造を形成していることが分かる。高温領域では明らかに厚いラメラ積層構造が部分的に観察されることもあるが (図 6 右)、TEM 像の直接観察から決定した長周期は SAXD の結果とほぼ一致し、ラメラ結晶厚さもやはり温度にはあまり依存せず約 6~8nm であった。

本実験試料の欠陥 (エチレン成分) は 3_1 らせん軸の長さ換算で平均約 4.5nm 間隔で存在し、この長さが結晶ラメラ厚を制限していると思われる。また、結晶から排除された欠陥の存在するフォールド部分の影響でラメラ面が分子鎖軸に対して傾斜する可能性も高い。そのことが分子鎖軸の傾斜が存在する γ ラメラ晶を誘起し、また薄膜で見られる edge-on α 晶の湾曲を誘起していると思われる。

- [1] Hosier *et al.*, *Polymer* 45 (2004) 3441-3455
 [2] Taguchi *et al.*, *Polymer Preprints, Japan* 65, 2 (2016) 1Pa023

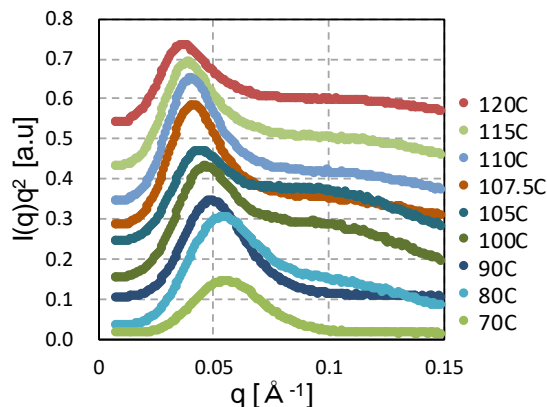


Fig. 4. SAXD profiles from (P-E) RCP bulk samples grown at indicated temperatures (T_x). The SAXD profiles were measured at $T_x - 10C$ respectively.

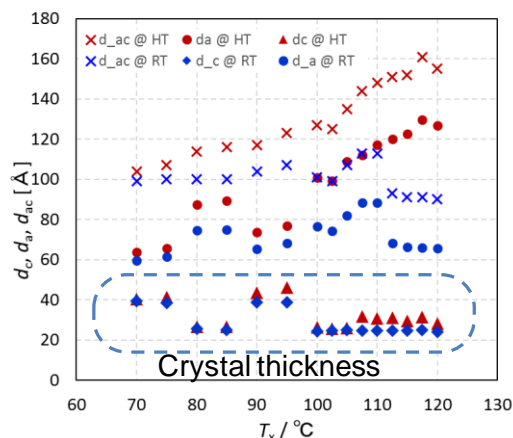


Fig. 5. T_x dependence of thickness of crystal, d_c , amorphous, d_a , and long spacing, d_{ac} , evaluated from $K(z)$ obtained by SAXD of (P-E) RCP bulk samples.

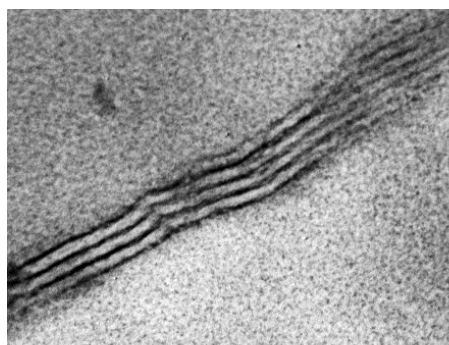
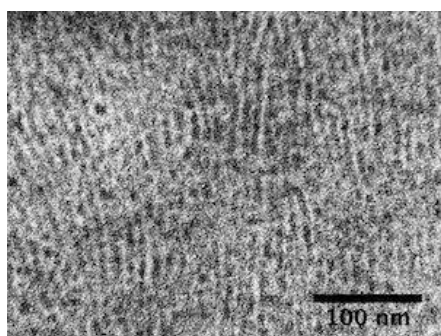


Fig. 6. TEM image of the ultra-thin section of (P-E) RCP bulk sample stained by ruthenium tetroxide. $T_x = 107.5$ °C, $\gamma \sim 90\%$ (left) and 117.5 °C, $\gamma \sim 57\%$ (right)