

シンジオタクチックポリプロピレンのメゾ相からの結晶化

京大院人・環¹ 立命館大理工² ○尾崎敏司¹、小西隆士¹・阪辻和希¹・深尾浩次²・宮本嘉久¹

[緒言] 近年の研究により高分子の結晶化過程において中間状態を経由する場合が存在することが指摘されている[1]。シンジオタクチックポリプロピレン (sPP) は、四つの結晶多形と一つのメゾ相を持つことで知られている。このメゾ相は融解した sPP を、①ガラス転移温度 T_g 付近の 0°C に急冷し長時間アニールする、② 0°C に急冷した sPP を延伸する、③タクティシティの高い sPP を結晶化させ延伸する、という3つの方法で主に得られる[1]。このメゾ相からの結晶化機構を解明することで、sPP の結晶化の深い理解が得られると期待される。そこで本研究では sPP のメゾ相からの結晶化に着目し、主に 0°C に急冷し延伸した試料に対して広角小角 X 線散乱 (WAXD・SAXS) 法、示差走査型熱量 (DSC) 測定法による実験を行った。

[実験] sPP (Aigma-Aldrich 社製) を用いて実験を行った。DSC 測定 (Shimadzu DSC-60) では、ホットプレート上で融点より十分高い 200°C で融解させた後、氷水で急冷し、氷水中で延伸した試料を、室温、 60°C 、 80°C 、 100°C 、 120°C でアニールし、それらの試料について昇温速度 10 K/min で測定した。また、熔融状態から室温で結晶化させ延伸した試料についても DSC 測定を行った。WAXD/SAXS 測定においては、 180°C で1分間融解させ 0°C に急冷し延伸した後、 60°C 、 80°C 、 100°C 、 120°C でアニールした試料について昇温速度 10 K/min で測定をした。

X線測定はSPRing-8のBL40B2 (波長: 0.7\AA – 1 , カメラ距離: 約 220mm (WAXD) / 約 2000mm (SAXS)) を用いた。

[結果と考察] 図1(上段)は室温でアニーリング時間を変えた時の DSC 曲線である。 40°C から 50°C の辺りに吸熱ピークが見られ、 90°C で発熱ピークが見られる。また、室温で結晶化させた場合 $-10\sim 0^\circ\text{C}$ にガラス転移が見られるが、延伸サンプルでは見ることができない。 $40\sim 50^\circ\text{C}$ の辺りの吸熱ピーク (アニーリングピーク) はアニーリング時間の増加と共にわずかに高温側に移動しているが、 90°C 付近の発熱ピークは動いていない。

図1(下段)はアニーリング温度を変化させたものである。室温、 60°C でアニールした時はアニーリング温度の約 $10\sim 15^\circ\text{C}$ 上にアニーリングピークが現れたが、 80°C の場合、アニーリングピークは見えず、 90°C での発熱ピークも見られなかった。

図2は 40°C から 10°C/min で昇温時の WAXD/SAXS の像である。 80°C あたりで、広角領域からはメゾ相からの結晶化が生じているのが分かり、また、小角領域で見えていた4点ピークが2点ピークに変化している。このことから、モルフォロジーの変化を伴う結晶化が進んでいることが伺える。

[1] A.Keller et al. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 29 (1994) 2579-2604

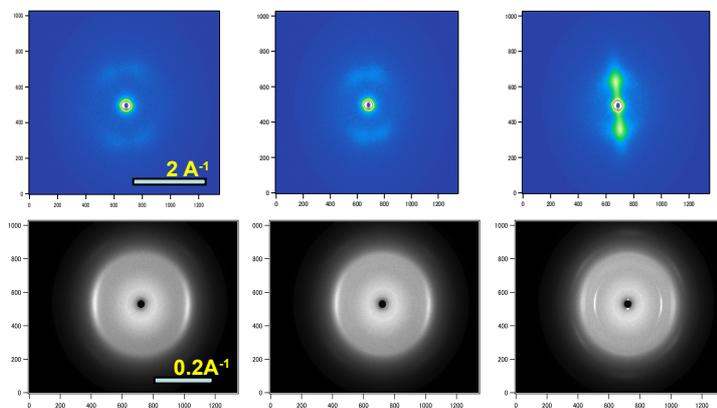


図2: 小角 X 線散乱 (上段) と広角 X 線散乱 (下段) の散乱像。左から 40°C 、 60°C 、 80°C の像である。

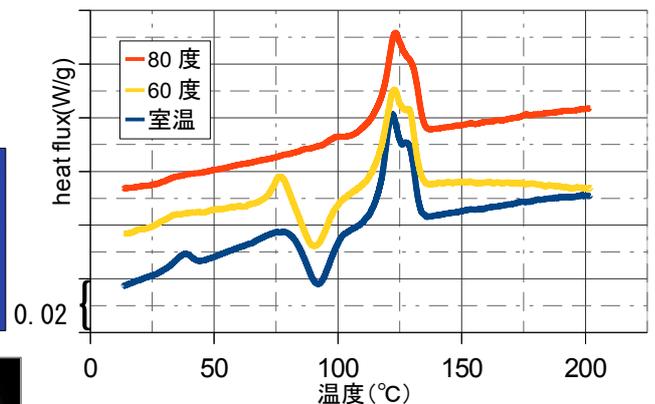
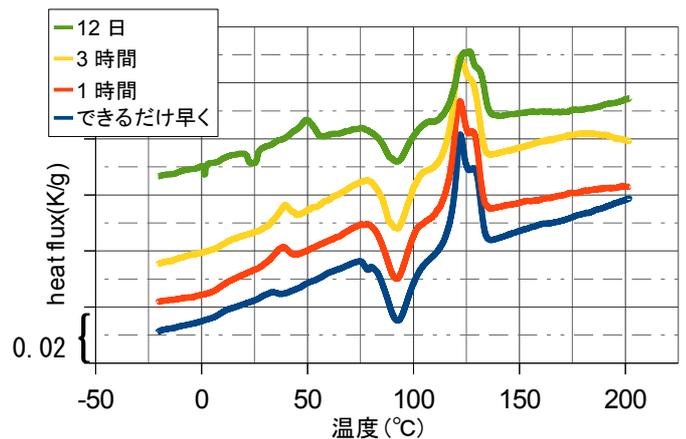


図1: 延伸した sPP の DSC 曲線。上段は室温でのアニールで、アニーリング時間を変化させたもの。下段はアニーリング時間 30 分で、アニーリング温度を、室温、 60°C 、 80°C と変化させたもの。