

# イソタクチックポリプロピレンの秩序構造形成

山口大院理工<sup>1</sup>・広島大院総合科<sup>2</sup>・サンアロマー<sup>3</sup>

○吉田 隆寛<sup>1</sup>・前田 祐欣<sup>1</sup>・野崎 浩二<sup>1</sup>・戸田 昭彦<sup>2</sup>・  
丸山 真範<sup>3</sup>・田頭 克春<sup>3</sup>・山本 隆<sup>1</sup>

## [緒言]

結晶性高分子であるイソタクチックポリプロピレン (iPP) は融液状態から結晶化させると、結晶化温度が低い場合は $\alpha 1$ 相(準安定相)、高い場合は $\alpha 2$ 相(最安定相)が生じる。また、 $\alpha 1$ 相球晶を徐々に昇温すると $\alpha 2$ 相(最安定相)に相転移する。著者らは、依然、X線回折(XRD)法を用いて、 $\alpha 1$ 相球晶を高速昇温すると比較的低い温度で $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移が起こることを確認した[1]。これらの実験事実は、 $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移が、 $\alpha 1$ 相の部分融解をきっかけに開始するとすれば説明できる。 $\alpha 1$ の分子配列から $\alpha 2$ の分子配列に変化するためには、あるサイトの3/1螺旋分子が一旦、結晶格子から外れ、別の分子と入れ替わる必要がある。したがって、相転移が起こるためには $\alpha 1$ 相の部分融解が必要となる。高速昇温の場合、結晶の再組織化による融点上昇が抑えられ、低い温度で $\alpha 1$ 相結晶が融解し始め、それによって相転移が開始すると推測される。本研究ではノジュール構造という特異な高次構造を持つメソ相から結晶化させた $\alpha 1$ 相結晶を昇温して $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移を観測し、 $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移が $\alpha 1$ 相結晶の部分融解をきっかけとして開始することを検証する。

$\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移における秩序構造形成過程を探求する上で、両相の結晶構造に関する詳細な理解は欠かせない。 $\alpha 1$ と $\alpha 2$ 相の結晶構造についてはその存在が明らかにされた直後にX線回折法により決定されている[2]。しかしながら、最近、著者らは両相のXRDプロファイルの違いは、今まで報告されている結晶構造の違いだけでは説明できないことを明らかにした。発表では、 $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移における秩序構造形成過程と、両相の結晶構造の詳細に関する研究成果について紹介する。

## [実験]

200–500 $\mu\text{m}$ のフィルム状に成形したiPP試料( $M_w = 362,000$ ,  $M_w/M_n = 6.8$ ,  $[mmmm] = 97.8\%$ )を200°Cで融解させ、-80°Cのアセトン中に急冷してメソ相試料を調製した。その後試料の広角X線回折プロファイルの温度変化をイメージングプレート搭載のX線回折装置(Bullker AXS, DIP220)で測定した。各温度のWAXDプロファイルから全結晶化度( $\chi_c$ )、 $\alpha 1$ 相と $\alpha 2$ 相それぞれの結晶化度( $\chi_{\alpha 1}$ ,  $\chi_{\alpha 2}$ )を求め、 $\alpha 1$ 相球晶試量を昇温した場合と比較した。

5mm $\phi$ のDSC用アルミパン内で溶融させたiPP試料を40°Cと150°Cのオイルバス中に投下して等温結晶化させ、 $\alpha 1$ 相試料と $\alpha 2$ 相試料を調製した。室温で放射光X線回折(SOR-XRD)を行い、 $\alpha 1$ 相と $\alpha 2$ 相のXRDプロファイルを得た。SOR-XRDは、九州シンクロトロン光研究センター(Saga-LS)のBL11で行った。約0.6mm $\phi$ のX線(8.0keV)を厚さ1-2mmのフィルム状試料に入射させ、透過法によりカメラ長117mmの位置に設置したイメージングプレート(400mm $\times$ 200mm)上にX線回折パターンを記録した。

## [結果と考察]

### $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移

Fig.1 に、メソ相および $\alpha 1$  相球晶試料を昇温したときの全結晶化度、 $\alpha 1$  相と $\alpha 2$  相それぞれの結晶化度の温度変化を示す。 $\alpha 1$  相球晶の場合、全体の結晶化度の低下開始直前の高温で $\alpha 2$  相への相転移が開始されるが、メソ相から昇温するとまだ結晶化度が低下しない低温で $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$  相転移が開始する。ノジュール構造中のメソ相から結晶化した $\alpha 1$  結晶は小さいのに加え、ノジュール構造の特殊性から結晶の厚化等の再組織化が起こりにくく、 $\alpha 1$  相結晶の部分融解が低い温度で開始するためと考えられる。当日は高速昇温の場合の結果を併せて議論する。

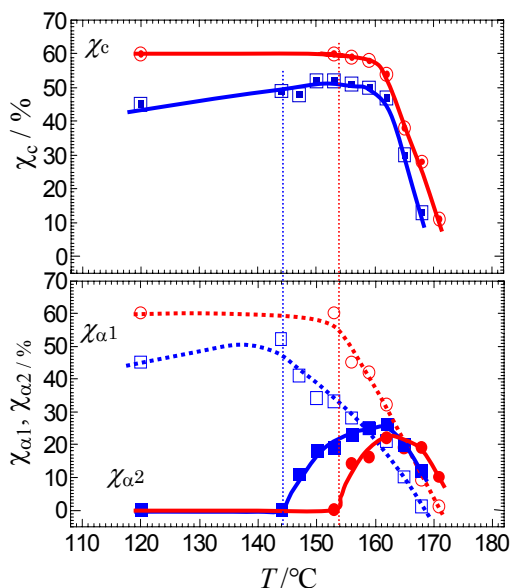


Figure. 1 Annealing temperature dependence of  $\chi_c$ ,  $\chi_{\alpha 1}$  (open), and  $\chi_{\alpha 2}$  (full) of iPP on heating from the mesh phase (squares) and the  $\alpha 1$  spherulite (circles).

### $\alpha 1$ と $\alpha 2$ 相の結晶構造の詳細

Fig.2 は  $40^\circ\text{C}$  (a:  $\alpha 1$  相) と  $150^\circ\text{C}$  (b:  $\alpha 2$  相) で結晶化させた iPP の、放射光 X 線回折での XRD プロファイルである。

$\alpha 1$  相と $\alpha 2$  相の構造は極めて類似しているため、Fig.2 に示す低角度散乱角範囲 ( $2\theta < 30^\circ$ ) の Bragg 反射強度には大きな違いは生じない。しかし、室温の XRD プロファイルは Bragg 反射ピークの幅が広く、さらに 040 反射の幅に対して 110、130 反射の幅が広いという特徴が見られる。一方で、試料を昇温したときの XRD プロファイルはどの Bragg 反射ピークの幅も狭くなるという特徴が見られた。通常、Bragg 反射の幅に関しては結晶子形状によって説明されることが多いが、室温のプロファイルの特徴は結晶子形状のみでは説明できない。高分子結晶の場合、Bragg 反射の幅が広がるもう一つの原因として、結晶格子配列の長距離秩序性の乱れ (パラクリスタルの乱れと呼ばれる) がある。iPP 結晶においてパラクリスタルの乱れが詳細に議論された例は過去にない。室温のプロファイルの特徴は、結晶格子配列にパラクリスタル的な乱れを導入すれば説明できると考え、パラクリスタルモデルを用いて XRD プロファイルを計算した。XRD プロファイルから、 $\alpha 1$  相結晶は  $a$  軸方向のパラクリスタル的な乱れが大きい構造であり、 $\alpha 2$  相結晶はパラクリスタル的な乱れが少なく理想結晶に近い構造であることが分かった。当日は、 $\alpha 1$  相試料を昇温したときのパラクリスタル的な乱れの詳細も調べ、熱処理による結晶構造の変化についても考察する。

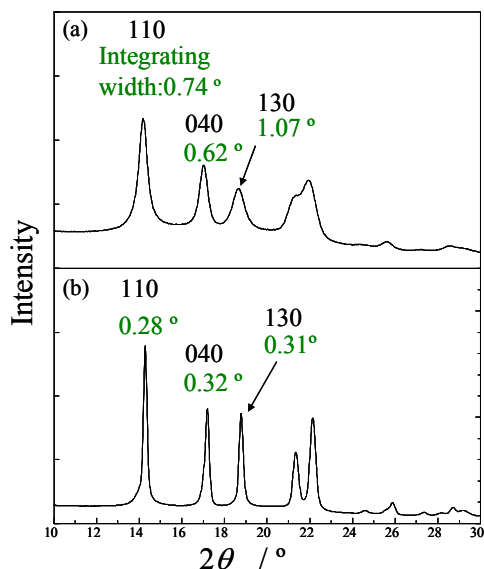


Figure.2 X-ray diffraction profiles of iPP samples crystallized in  $40^\circ\text{C}$  oil bath ( $\alpha 1$  form) and  $150^\circ\text{C}$  oil bath.

[1] K.sato et al. Polymer Preprints, Japan Vol. 60, No. 2, pp3394 (2011)

[2] M .Hikosaka and T. Seto, *Polymer J.*, **5**, 111 (1973).