

秩序性の異なるアイソタクチックポリプロピレン α 型結晶の融解・再結晶化挙動

東洋紡¹・山口大院創成科学²・広島大院先進理工³
山田浩司¹・三好崇太²・野崎浩二²・戸田昭彦³

【緒言】 アイソタクチックポリプロピレン (iPP) には多形が存在し、このうち α 相 (単斜晶) が最も多く発現する。 α 相は、単斜晶の結晶格子中の 3_1 らせんのメチル基の上下の向きがランダムな $\alpha 1$ 相 ($C2/c$) と秩序性をもつ $\alpha 2$ 相 ($P2_1/c$) に区別される。特に b 軸サイズは、 $\alpha 1$ 相よりも $\alpha 2$ 相のほうがやや小さい(約 0.02nm)ことが報告されており¹⁾、分子鎖のパッキングの影響を受けやすいことが推測される。 $\alpha 1$ 相は低い結晶化温度(T_c)で、高秩序性の $\alpha 2$ 相は高 T_c で生成し、中間の $T_c=120^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 程度の範囲では共存する^{2,3)}。最近、シンクロトロン放射光を用いた高分解能のX線回折実験で、040反射が多重ピークとなることが明らかになった。本研究の目的は、 α 相の040反射の多重ピークの由来を明らかにすることと、融解、再結晶化挙動の検討から構造形成メカニズムを明らかにすることである。本報告では、 α 相040反射プロファイルの温度依存性、 T_c 依存性を検討した結果を示す。

【実験】 試料には iPP ($M_w=240\times 10^3$, $M_w/M_n=4.4$, [mmmm]=97.8%) を用いた。X線測定は、SPring-8 FSBL ビームライン BL03XU[透過法]、および、九州シンクロトロン光研究センター (Saga-LS) BL15[ディフラクトメータ法]にて行った。温度制御には、温度ジャンプ装置 (日新精器製) [BL03XU]、または、ホットステージ (Anton Paar 製) [BL15] を用いた。

【結果と考察】 Fig.1 に異なる T_c でオイルバス中で等温結晶化した試料の 50°C での 040 プロファイルを示す (Saga-LS)。040 反射はダブルピークとなり、 T_c が高いと低角側ピークは小さくなり、広角側ピークが大きくなった。

Fig.2 に $T_c=130^\circ\text{C}$ で等温結晶化した試料をそのまま $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、 164°C で保持したときの 040 プロファイルの変化を示す (SPring-8)。昇温にともなって、低角側ピークは小さくなり消失した。低角側、広角側ピークはそれぞれ $\alpha 1$ 相、 $\alpha 2$ 相に由来すると推測される。 164°C 保持中には再結晶化による強度の増大が見られるが、同時により広角側にテールが出現し、より b 軸サイズが小さい $\alpha 2$ 相の生成が推測される。

【References】

- 1) M. Hikosaka and T. Seto, *Polym. J.*, 5, 111 (1973)
- 2) M. Inagaki, T. Miyoshi, K. Nozaki, K. Yamada, *Polym. Prep. Jpn.*, Vol. 70, No. 2, 1G12 (2021)
- 3) K. Nakamura, S. Shimizu, S. Umemoto, A. Therry, B. Lotz, N. Okui, *Polym. J.*, 40, 915 (2008)

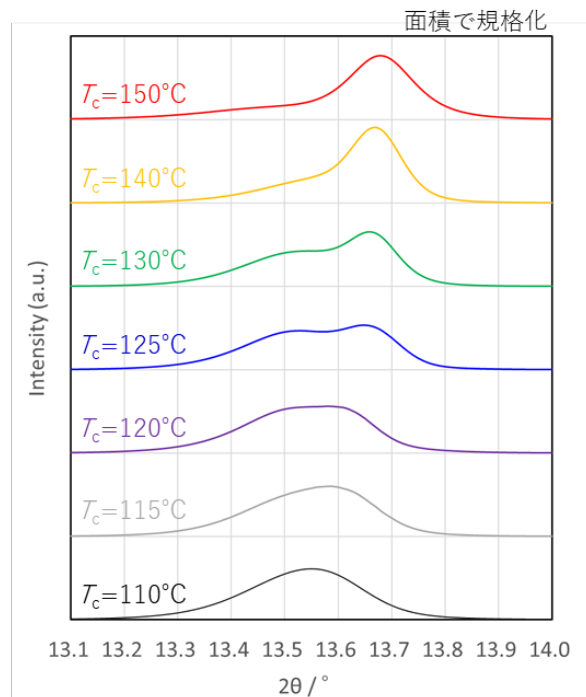


Fig.1 WAXD profiles of isothermally crystallized 57iPP at $T_c=110\sim 150^\circ\text{C}$. (Saga-LS, $\lambda=1.24\text{\AA}$)

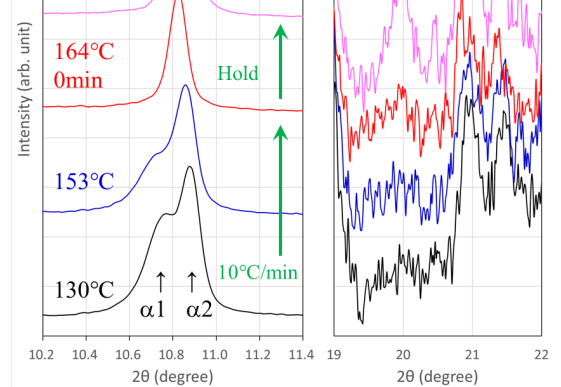


Fig.2 WAXD profile of α -iPP crystallized at $T_c=130^\circ\text{C}$. (SPring-8, $\lambda=1.0\text{\AA}$)