

アイソタクチックポリプロピレン結晶の相転移進行の X線広角回折その場観察

○稲垣 美沙子・野崎 浩二
山口大院創成科学

アイソタクチックポリプロピレン(iPP)は融液状態からの降温によって主に $\alpha 1$ 相に結晶化する。一旦生成した $\alpha 1$ 相結晶は昇温すると $\alpha 2$ 相に相転移する。我々は $\alpha 1$ 相結晶を一定昇温後に等温熱処理することで観測される $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移進行のメカニズムを明らかにする目的で、相転移の広角X線回折(WAXD)その場観測を行っている。Fig. 1は $\alpha 1$ 相のiPP結晶を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で $T_a=164^\circ\text{C}$ まで昇温し、その後 164°C で等温保持したときのWAXDプロファイルの変化である。昇温中にはすべてのBragg反射強度が減少し、等温保持過程に入ってからBragg反射強度が増加する。そのとき、 $\alpha 2$ 相にのみ観測される $\bar{2}31, \bar{1}61$ 反射が出現し強度が増加する。昇温中に $\alpha 1$ 相結晶の(部分)融解が起き、その後、等温熱処理中に $\alpha 2$ 相への再結晶化が進行していることを示す結果である。この現象が $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移として観測されている。すなわち、融液を介して進行する相転移($\alpha 1 \rightarrow \text{melt} \rightarrow \alpha 2$)であると推測される。今後、相転移進行の熱処理条件や初期試料の高次構造依存性を調べ、考察を進める。

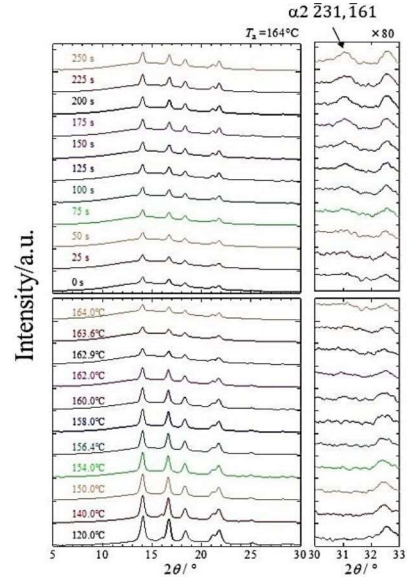


Fig. 1 Variation of the WAXD profile of the iPP crystal upon heating and successive isothermal process.

アイソタクチックポリプロピレン結晶の相転移進行のX線広角回折その場観察

山口大院創成科学

○稲垣 美沙子・野崎 浩二

Introduction

○高分子結晶の一次相転移

- 他の物質系の1次相転移と共通して説明できる事象
- 高分子の特有の性質の影響を受ける現象

例：結晶性高分子の結晶化（「結晶化」は典型的な1次相転移）

・動力学：1次核形成と成長

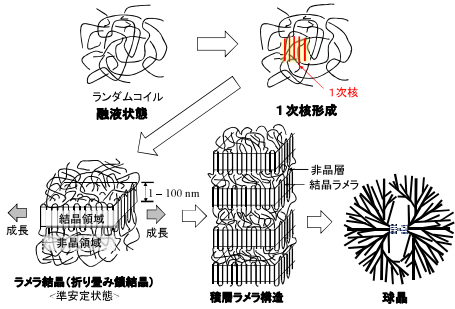
他の物質系同様、古典的核形成理論で説明できる

・結晶成長速度の温度依存性：

過冷却度が大きくなる（温度が低くなる）と速くなるが、さらに低温側では高分子の運動性低下に伴って減少する。→最大値をもつ「釣鐘型」となる。

本研究の興味：結晶相と結晶相間の1次相転移は？

○高分子の結晶化



昇温中はさまざまな再組織化が競合する。そのため、昇温中に進行する $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移が再組織化とどのように関係しているかは不明である

本格的な融解が狭い温度域で進行する再結晶化が進行する時間が確保される

新しい手法を確立

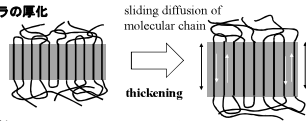
時分割その場測定

$\beta \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$

○高分子結晶の再組織化

高分子結晶では昇温過程や等温熱処理過程でさまざまな再組織化が進行する。再組織化の結果、融点が上昇する。再組織化の例：典型的な高分子結晶であるラメラ結晶

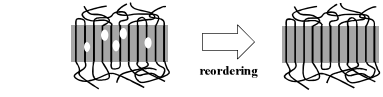
①結晶ラメラの厚化



②融解・再結晶化



③結晶領域内の再秩序化



高分子結晶の再組織化の制御

初期高次構造、昇温速度、熱処理温度、etc

融解・再結晶化の進行

融解→再結晶化は逐次的に進行する

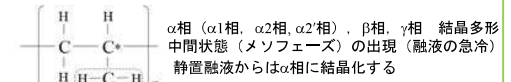
高分子結晶の結晶ラメラ厚には分布がある
高分子には分子量分布がある

さまざまな融点をもつ結晶が存在

昇温中に融解・再結晶化はある温度範囲で連続的に進行する

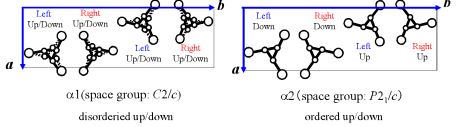
薄い結晶の融解と厚い結晶へ再結晶化をほぼ分離してその場観察することが可能となる

○アイソタクチックポリプロピレン(iPP)結晶



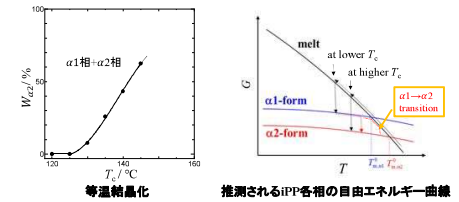
○iPPの $\alpha 1$ 相と $\alpha 2$ 相の結晶構造

$\alpha 1$	monoclinic	$a = 6.65 \text{ \AA}$	$b = 20.80 \text{ \AA}$	$c = 6.5 \text{ \AA}$	$\beta = 98.67^\circ$
$\alpha 2$	monoclinic	$a = 6.65 \text{ \AA}$	$b = 20.73 \text{ \AA}$	$c = 6.5 \text{ \AA}$	$\beta = 98.67^\circ$



○iPP結晶の結晶化と $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移

静置融液からは低温では $\alpha 1$ 相に、高温では $\alpha 2$ 相に結晶化する
 $\alpha 1$ 相結晶を昇温すると融点直下で $\alpha 2$ 相に相転移する
 $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移



過去の研究で $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移には高分子結晶に特有の再組織化過程の1つである融解・再結晶化が関係すると推測される実験事実が得られている。

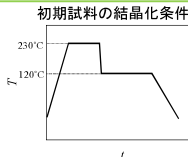
Purpose

- iPPの $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移が $\alpha 1$ 相の(部分)融解と $\alpha 2$ 相への再結晶化で進行すると推測される実験事実を示す。
- さまざまな温度(T_c)の等温熱処理過程で進行する $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移を*in-situ* WAXDにより時分割その場観察し、再組織化過程、特に融解・再結晶化と相転移進行の関係を詳細に調べる。

Experimental

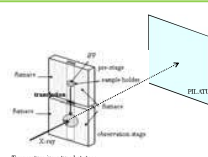
Sample

iPP：重量平均分子量 $M_w = 240,000$
分子量分布 $M_w/M_n = 4.4$
[mmm]=97.8%



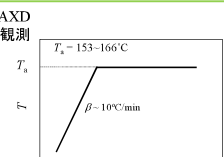
in-situ WAXD

SAGA-LS BL11
X-ray: 8.0 keV
camera length: $\sim 80 \text{ mm}$
exposure time: 5 s, 60 s



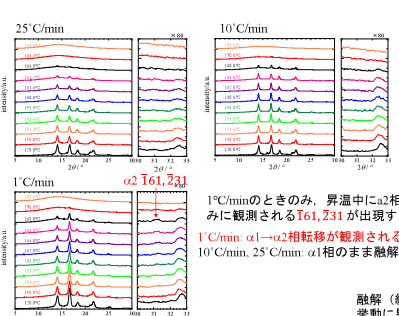
昇温・等温熱処理過程中のWAXD

プロファイルを時分割その場観測

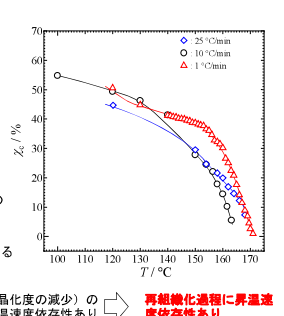


Results and Discussion

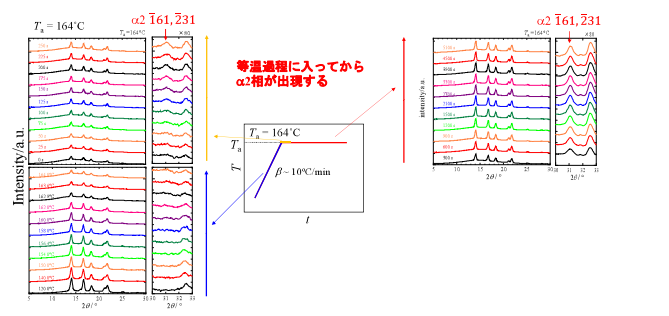
一定速度昇温中のWAXDプロファイルの温度変化



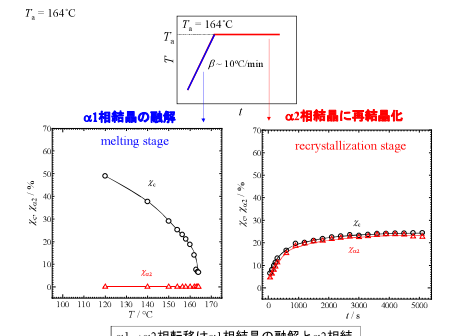
一定速度昇温中の結晶化度 χ_c の温度変化



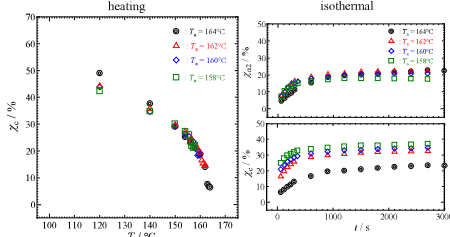
昇温・等温熱処理過程中のWAXDプロファイルのその場測定



昇温・等温熱処理過程中の全結晶化度 χ_c と $\alpha 2$ 結晶の結晶化度 $\chi_{c, \alpha 2}$ の温度変化・時間変化



昇温・等温熱処理過程中の全結晶化度 χ_c と $\alpha 2$ 結晶の結晶化度 $\chi_{c, \alpha 2}$ の温度変化・時間変化の等温熱処理温度 T_c 依存性



Conclusions

- 昇温・等温熱処理過程により、iPPの融解・再結晶化の進行を、融解ステージと再結晶化ステージに分離して観測することに成功した。
- 昇温・等温熱処理過程とWAXDの時分割その場測定を組み合わせることによって、iPPの $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移が $\alpha 1$ 相結晶の融解と $\alpha 2$ 相結晶への再結晶化によって進行すると推測される実験事実を示すことができた。
- 昇温・等温熱処理過程におけるiPPの $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移進行の等温熱処理温度 T_c 依存性を調べた。その結果、 T_c が高いほど T_c 到達時までの部分融解量が増加し、その後の等温熱処理過程での $\alpha 2$ 相の再結晶化量は $T_c \geq 160^\circ\text{C}$ ではほぼ等しく、 $T_c = 158^\circ\text{C}$ では少し低くなることが明らかになった。iPPの $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移進行は T_c 依存性を示した。