

アイソタクチックポリプロピレンの α 相結晶内のらせん分子の配列秩序の乱れ

山田浩司¹, 船城健一¹, 三好崇太², 野崎浩二²

¹東洋紡株式会社, ²山口大院創成科学

1. はじめに

アイソタクチックポリプロピレン (iPP) は物性とコストのバランスに優れることから広く用いられている。近年の環境対応では、使用量削減やモノマテリアル化などの流れもあり、そのためにもさらなる性能向上が必要である。

半結晶性高分子である iPP は、結晶化条件や熱処理条件によって結晶化度や融点、モルフォロジーが変化し、物性に影響を及ぼす。したがって、結晶化・高次構造制御は成形加工において重要である。比較的急冷となる通常の成形プロセスでは、結晶化時の過冷却度が大きいために準安定な結晶しか生成できない。そのため、成形加工時には、物性向上を目的とした熱処理など二次的なプロセスが付加されるケースもある。さらなる高性能化のためには、冷却固化時の結晶化やその後の熱処理過程での融解再結晶化・再構造化の精緻な制御が重要になってくるが、準安定結晶の生成やその融解・再結晶化の挙動に関する知見は未だに十分に得られていない。

iPP には結晶多形がいくつか存在し、通常の結晶化条件では、単斜晶の α 相が最も多く生成する。 α 相は、結晶格子中の 3_1 らせんの上下の向きがランダムな $\alpha 1$ 相 (空間群 $C2/c$) と、らせんの上下に秩序性をもつ $\alpha 2$ 相 (空間群 $P2_1/c$) に区別される^[1]。 $\alpha 1$ 相は低い結晶化温度 (T_c) で、 $\alpha 2$ 相は高い T_c で生成し、中間の $T_c = 120 \sim 150^\circ\text{C}$ 程度の範囲では両者は共存する^[2,3]。格子定数は、 a と c は両者で同じであるが、 b は、 $\alpha 1$ 相 (20.80 Å) よりも $\alpha 2$ 相 (20.73 Å) のほうがやや小さくなることから^[1]、 b が格子中の分子鎖のパッキングの影響を最も受けやすいことが推測される。

最近、シンクロトロン放射光を用いた高分解能の広角 X 線回折測定で、 α 相の 040 反射が多重ピークとなることが観測された。これは、格子定数 b が異

なる結晶が共存していることを示している。本研究の目的は、040 反射の多重ピークの理由を明らかにするとともに、これらの構造形成メカニズムを解明することである。本報告では、異なる T_c での等温結晶化で調製した iPP 試料の α 相結晶内の分子の配列秩序の乱れを調べるため、高分解能の X 線回折実験により、格子定数 b の結晶化条件依存性や温度依存性を検討した結果を示す。

2. 実験

2-1 試料

試料には市販の iPP ($M_w = 240 \times 10^3$, $M_w/M_n = 4.4$, $[mmmm] = 97.8\%$) を用いた。厚み 0.1 mm のプレスシートを銅板で挟み、 230°C のオイルバス中で 3 分間融解後、 $T_c = 110^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ に設定した別のオイルバスに投入し、結晶化が完了するまでの時間、等温結晶化を行った。結晶化完了後は、すばやく氷水中に浸漬して急冷した。

2-2 実験方法

広角 X 線回折測定 (WAXD) は、九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) の BL15 (ディフラクトメータ法、波長 $\lambda = 0.124 \text{ nm}$) にて実施した。 $2\theta - \omega$ スキャン (Scan step : 0.01° , Fixed time : 0.500 deg/min) を行い、検出器にはシンチレーションカウンタを用いた。スリット条件は、入射スリット : H 1.0 mm \times W 10.0 mm、受光スリット 1 : H 0.1 mm \times W 20.0 mm (試料-受光スリット 1 間距離 : 180 mm)、受光スリット 2 : H 0.1 mm \times W 10.0 mm (試料-受光スリット 2 間距離 : 300 mm) とした。温度制御にはホットステージ DHS900 (Anton Paar 製) を用いて、He 雰囲気下で測定した。また、試料は、上記の方法で調製した 0.1 mm 厚シートを 4 枚重ねて用いた。

3. 結果及び考察

$T_c = 110 \sim 140^\circ\text{C}$ で等温結晶化した試料を 50°C で測定した場合の040反射、および、 $\bar{1}61$ 、 $\bar{2}31$ 反射のプロファイルを図1に示す。040反射で多重ピークが観測された。ピーク分離を行ったところ、 $T_c \leq 120^\circ\text{C}$ ではピークAとBが、 $T_c = 125^\circ\text{C}$ ではピークA、B、Cが、 $T_c \geq 130^\circ\text{C}$ ではピークAとCが確認できた。

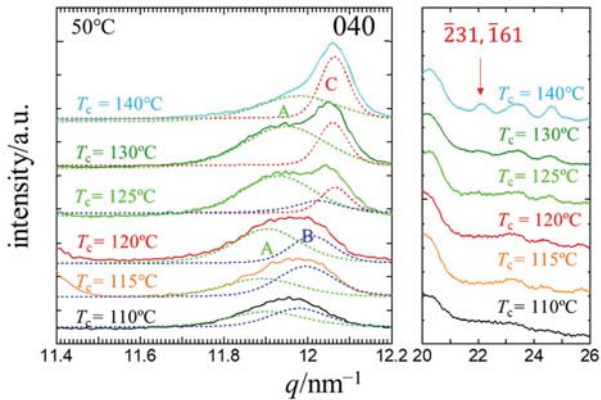


図1 50°C で測定した等温結晶化試料の040反射、および、 $\bar{1}61$ 、 $\bar{2}31$ 反射プロファイル。040反射はピークA、B、Cに分離した。

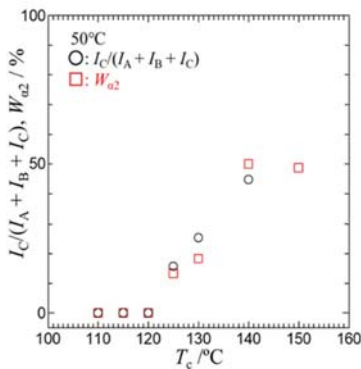


図2 ピークC強度から推算した α_2 相分率 (○) と従来法による α_2 相分率 (W_{α_2}) (□)

ピークCは、 $\bar{1}61$ 、 $\bar{2}31$ 反射と同時に高 T_c で観測されるため、 α_2 相の反射であると推定した。分離した各ピークの積分強度を I_A 、 I_B 、 I_C とし、040反射強度全体 ($I_A + I_B + I_C$) に占める I_C の割合 (α_2 相分率に相当すると推定) を算出した。従来法^[4] ($\bar{1}61$ 、 $\bar{2}31$ 反射と110反射の強度比) で求めた α_2 相分率 (W_{α_2}) と合わせて結果を図2に示す。両者はほぼ一致することから、ピークCが α_2 相であることが確認できた。

$T_c = 130^\circ\text{C}$ と $T_c = 140^\circ\text{C}$ の等温結晶化試料を昇温しながら測定した040反射プロファイルの変化を図3に示す。ピークAは昇温とともに強度が低下し、ピークB、Cと比較して低融点であることが観測された。

d_{040} から得た格子定数 b の T_c 依存性を図4に示す。ピークAとBは T_c によって変化し、高 T_c ほど b は小さくなった。一方、ピークCは T_c が変化しても一定であった。また、格子定数 b の温度依存性 (図5) から室温に外挿した b は、ピークA: 20.96 \AA 、ピークB: 20.84 \AA 、ピークC: 20.73 \AA 、であり、それぞれ、Nattaら

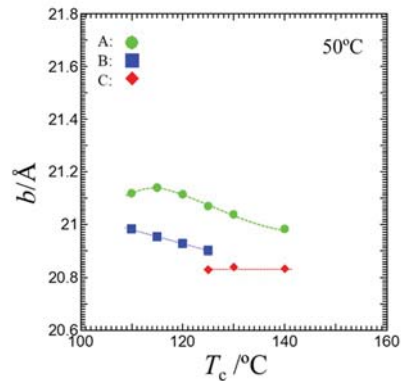


図4 040 反射ピーク A、B、C から得られた格子定数 b の結晶化温度依存性

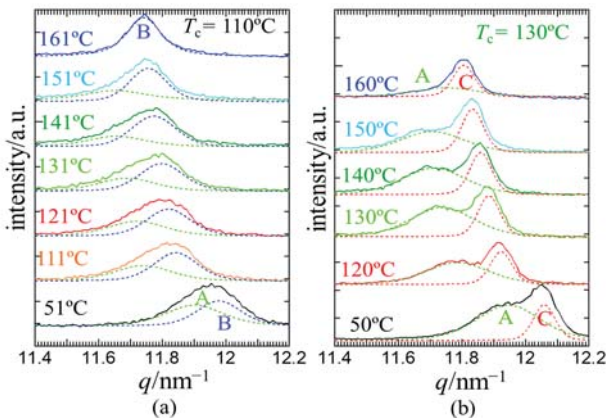


図3 昇温時の 040 反射プロファイルの変化

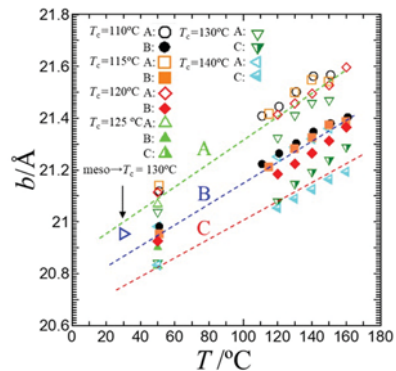


図5 040反射ピークA、B、Cから得られた格子定数 b の温度依存性

図により提案された b ($\alpha 1$ 相)、彦坂ら¹⁴により提案された $\alpha 1$ 相の b 、同じく $\alpha 2$ 相の b に対応すると考えられる。

以上のように、異なる3種類の040反射が観測され、格子定数 b が小さい順に、ピークC < ピークB < ピークA、であった。ピークAとBは $\alpha 1$ 相の040反射、ピークCは $\alpha 2$ 相の040反射であると考えられる。図6にそれぞれのピークに対応する結晶構造を示す。格子定数 b は、格子内のらせん分子鎖の配列秩序が高いほど小さくなることが推測される。(a) 最も秩序性の高い $\alpha 2$ 相 (ピークC) は結晶格子内のらせんの巻き方向と上下の向きが揃うのに対して、(b) $\alpha 1$ 相 (ピークB) はらせんの上下の向きのみがランダムである。ピークAの $\alpha 1$ 相は、(c)に示すとおり、らせんの巻き方向の配列秩序も乱れた $\alpha 1$ 相 ($\alpha 1'$ 相と呼ぶ) である可能性があり、メソ相と $\alpha 1$ 相の中間的な構造とも考えることができる。 $\alpha 1'$ 相が存在する直接的証拠は示されていないが、例えば、mesophaseからの結晶化のような場合には、低温かつ高粘度で

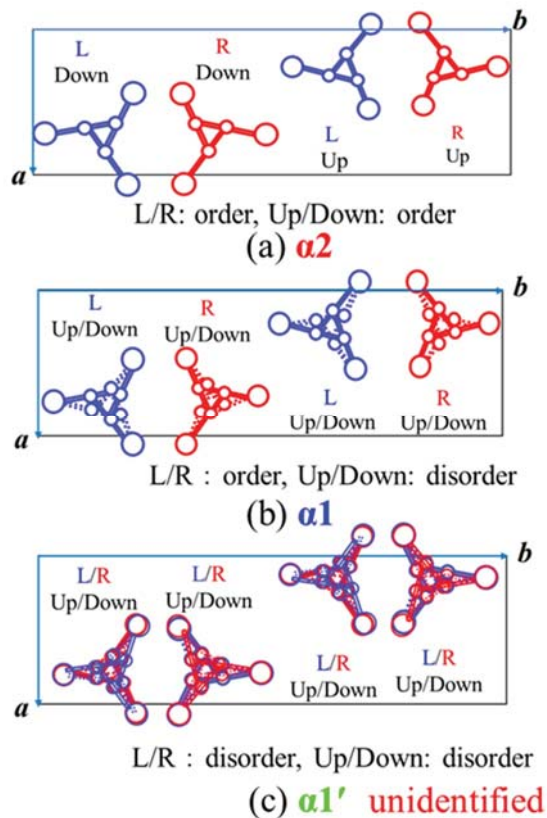


図6 iPP α 相の結晶格子(a) $\alpha 2$ 相、(b) $\alpha 1$ 相、および、(c) 推測したらせんの巻き方向が乱れた $\alpha 1$ 相 ($\alpha 1'$ 相)

あることから分子鎖の絡み合いの解消も困難であると推測され、(c)のような分子配列になる可能性がある。

4. まとめ

高分解能 WAXD 測定を行うことにより、iPP の α 相 040 反射が3種類観測され、異なる分子鎖の配列秩序をもつ結晶が共存していることが示唆された。

謝辞

本研究の実施にあたり、広島大学大学院先進理工系科学研究科 戸田昭彦教授には有意義なディスカッションを行っていただきました。また、九州シンクロトロン光研究センター 馬込栄輔博士には実験にあたりご支援をいただきました。ご協力いただいた皆様に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] M. Hikosaka, T. Seto, "The Order of Molecular Chains in Isotactic Polypropylene Crystals", *Polym. J.*, **5**, 111 (1973).
- [2] 稲垣美沙子, 三好崇太, 野崎浩二, 山田浩司, "アイソタクチックポリプロピレン結晶の $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移進行に及ぼす再組織化の影響: 融解・再結晶化が支配する相転移進行", *高分子学会予稿集*, **70** (2), 1G12 (2021).
- [3] K. Nakamura, S. Shimizu, S. Umemoto, A. Therry, B. Lotz, N. Okui, "Temperature Dependence of Crystal Growth Rate for α and β Forms of Isotactic Polypropylene", *Polym. J.*, **40**, 915 (2008).
- [4] 野崎浩二, 稲垣美沙子, 三好崇太, "アイソタクチックポリプロピレン結晶の再組織化と相転移進行のその場観測", *九州シンクロトロン光研究センター 年報2020*, **11**, (2022).
- [5] G. Natta, R. Corradini, M. Cesari, "Sulla struttura Cristalline del polipropilene isotattico", *Atti Accad. Nazl. Lincei Rend. Classe Sci. Fis, Mat. Nat.*, **21** 365 (1956).